

## 歯科用合金と接着機能性高分子材料との接着に関する研究

著者	大野 弘機
雑誌名	北海道医療大学歯学雑誌
巻	25
号	1
ページ	1-30
発行年	2006-07
URL	<a href="http://id.nii.ac.jp/1145/00010160/">http://id.nii.ac.jp/1145/00010160/</a>

## 〔解説〕

## 歯科用合金と接着機能性高分子材料との接着に関する研究

大野 弘機

北海道医療大学歯学部歯科理工学講座

## A Study on Adhesion of Adhesive Resin to Dental Alloys

Hiroki OHNO

Department of Dental Materials Science, School of Dentistry,  
Health Sciences University of Hokkaido

## Abstract

Adhesion of 4-META resin to dental base metal alloys and precious metal alloys was investigated in relation to the surface structures of the alloys. The surface structures of the alloys were mainly analyzed by electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA). Section 2 discusses the bonding ability of 4-META resin to base metal alloys (Co-Cr and Ni-Cr) covered with passive films and oxide layers formed by high-temperature oxidation. Resin-passive surface bonds were stronger than resin-oxidized surface bonds.

Section 3 discusses the mechanisms of destruction of metal-resin adhesion due to water with the findings of the surface structures of the alloys. The water content at the adhesion interface was calculated with the solution to Fick's second equation to discuss the degradation at the interface with respect to the water content. The water durability at the adhesion interface was investigated by separation tests of resin film using liquid nitrogen. The thermal stress induced by thermal shock was calculated by the three-dimensional finite element method.

A new method (Ga-Sn modification) for promoting adhesion between precious metal alloys and 4-META resin was developed and it is described in section 4. Gold-based and silver-based alloys modified by a Ga-Sn liquid alloy showed both high bond strengths and also excellent water durability at the adhesion interface.

In section 5, base metals were added to a dental precious metal alloy to develop alloys that adhere strongly to dental adhesive resins without surface modification. The ESCA analysis showed that oxides such as  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ , and  $\text{SnO}_2/\text{SnO}$  played an important role in improving the adhesive ability of the alloys.

External and internal oxidation zones composed of Cu oxides were formed on the surfaces of dental precious metal alloys containing Cu when the alloy was heated at a high temperature in air. A sponge-like structure was formed on the alloy surface after removal of the internal oxidation particles with an acid solution. The bonding strength of 4-META resin to the porous alloy surface is discussed in section 6.

キーワード：接着，歯科用合金，4-META，表面構造，ESCA

## 1. 序 論

歯科医療における接着技術は，実用段階に達してわずか25年しか経過しておらず，工業界の接着技術と比較して大きく立ち遅れていた。しかし，歯質ならびに歯科用

合金と強固に接着する接着機能性モノマーとして，Fig. 1-1に示す4-META（4-methacryloxyethyl trimellitate anhydride）が1978年に開発され，歯科医療技術に大きな変革をもたらした。また，同時に重合開始剤として導入

受付：平成18年3月31日

されたトリ・ブチル・ボラン（TBB）も特異な反応特性を有している。すなわち、一般に重合開始剤として広く使用されている過酸化ベンゾイル（BPO）は、空気や水の存在下では、重合反応が阻害される。しかし、TBBは、空気中の酸素や被着体表面の水と反応し、過酸化物を形成し、ラジカルを生成するという生体環境に適した特性を有している。

本研究では、接着剤を4-META含有アクリルレジン（4-METAレジンと略す）に限定し、Table 1-1に示す金属（卑金属合金・貴金属合金）と接着剤の接着界面を研究対象とした。接着技術の導入によってもたらされる最大の恩恵は、健全な歯質の削除量を大幅に減少できることである。また接着による修復物と歯質の一体化によって、歯冠修復物の耐久性を飛躍的に向上できることである。

接着という現象は、被着体の表面構造に非常に鋭敏である。被着体としての金属の表面構造は、合金を構成する純金属の種類と量によって異なる。すなわち、合金の成分と組成によって表面に形成される酸化物の種類と量が異なる。強固な接着界面構造を構築するためには、合金の表面構造と接着性との関係を解明する必要がある。また、接着構造物は、一般に乾燥状態では強固に接着しているが、水中に浸漬すると接着力が低下する。歯科医療において利用される接着構造物は、水の存在下で使用されるので、耐水性に優れた接着構造を構築する上でも被着体の表面構造と接着性の関係を解明することは重要

な研究課題である。

本論文では、金属の表面構造と接着の関係を明らかにし、耐水性に優れた強固な接着界面の構築を研究目的とした。表面構造の解明には、合金の表面構造を解析するのに適した分析方法を選択する必要がある。そこで本研究では、反射電子回折法とX線光電子分光法（ESCA）を採用した。反射電子回折は、数十nmから数百nmの皮膜の結晶構造を解析するのに役立つ。またESCAは、1 nmオーダーの極表面構造を解析できる。ESCAの分析領域と接着に与える表面の厚さはほぼ一致しているため、ESCAは接着現象を解明するための強力な分析法である。特に、装置内でアルゴンイオン・エッチングとESCA分析を繰り返すことによって、合金の表面から深さ方向における物質の化学状態の解析と成分の定量が可能である。本実験の条件では、エッチング速度は純銀上で0.1nm/secである。

本論文は、金属の表面構造と接着性に関する基礎的研究（1・2・3節）と接着性の向上に関する応用研究（4・5・6節）の2部から構成されている。すなわち、初めに、被着材としての歯科用卑金属合金の表面構造をESCAで詳細に解析し、表面構造と接着性の関係について論じた（2節）。また生体材料分野では、水の存在する環境で接着構造物を使用されるため、水による接着界面の構造変化を調べることは重要である。そこで、水による劣化機構の解明に基づき、接着界面の耐水性の評価法を提案した（3節）。次に優れた耐水性を発揮する貴金属合金の表面改質法を開発し、表面構造と接着性の関係について論じた（4節）。続いて、表面改質を必要としない接着用貴金属合金の開発を試みた（5節）。最後に、合金表面に多孔質構造を創製する技術を応用し、レジンとの機械的結合を強化する新しい方法について提案した（6節）。

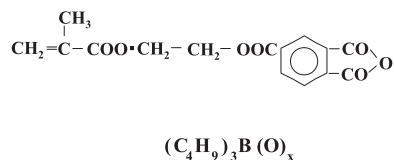


Fig. 1-1 4-methacryloxyethyl trimellitate anhydride (4-META) and tri-butyl borane (TBB).

Table 1-1 Compositions of dental alloys.

	As	Pt	Pd	Ag	Cu	Zn	Sn	In	Cr	Ni	Co	Fe	other
Type IV*	79	3	3	10	14	-	-	-	-	-	-	-	-
14 K†	58.33	-	3	13.7	23.97	1	-	-	-	-	-	-	-
Ag-Pd‡	12	-	29	55	10	-	-	-	-	-	-	-	3
Ag-Cu§	-	-	-	70	27	-	-	-	-	-	-	-	3
Ag-Sn¶	-	-	-	65	-	13	22	-	-	-	-	-	-
Ag-In‡	-	-	1	68	-	6	-	24	-	-	-	-	1
St/S	-	-	-	-	-	-	-	-	14	8	-	65	9
Co-Cr	-	-	-	-	-	-	-	-	23	5	57	-	15
Ni-Cr	-	-	-	-	-	-	-	-	15	30	15	-	11

\*Casting Gold IV M.S. GC, Tokyo, Japan; K 14 M.C. Gold Alloy, GC, Tokyo, Japan; New Palla Gold, Tokai, Tokyo, Japan; †Yatagin, Yata, Osaka, Japan; ‡Miro Silver, GC, Tokyo, Japan; §Sullivan, Nippon, Shikon, Tokyo, Japan; ¶Sunilum, Sankin, Osaka, Japan; ‡Sunilum, Sankin, Osaka, Japan.

## 2. 卑金属合金の表面構造と接着性

### 2-1 Co-Cr合金に対する接着性と合金表面構造

本節では、歯科用のCo-Cr合金と4-METAレジンとの接着強さを調べるとともに、ESCAで合金の表面構造を解析し、合金の表面状態と接着性との関係を明らかにした (Ohno et al., 1986a). 引張試験では、Fig. 2-1に示す試験片を使用した。ステンレス円板とステンレス棒を垂直に接着させ、かつ接着剤層の厚さを50 $\mu$ mにするために、Fig. 2-2に示すマイクロメータを備えた接着試験装置を用いた。Fig. 2-3は引張試験のためのジグである。引張試験を実施する前に、接着試験片に液体窒素(-196 $^{\circ}$ C)と水(40 $^{\circ}$ C)に各1分間浸漬する熱サイクルを20回負荷した。レジンと金属の熱膨張係数の違いを利用して、接着界面に熱応力を作用させることによって、接着性に及ぼす合金表面状態の違いを検出するためである。

接着性を評価する場合、接着強さのみならず、破壊様式も参考にした。破壊様式をTable 2-1に示す5つに分類した。Type Iはレジンの凝集破壊、Type IIは凝集破壊と界面破壊の混合破壊である。Type IIIは混合破壊である。これは、接着面の周辺において界面破壊を呈する場合で、熱サイクルの影響によって出現するタイプである。接着性が劣る場合、周辺の界面破壊の面積が増加する。Type IVはType IIとIIIの混合である。Type Vは全体が界面破壊を呈する場合である。合金とレジンが最も良く接着している場合には、Type Iとなる。逆に、接着性が悪い場合には、Type Vの破断面を呈する。

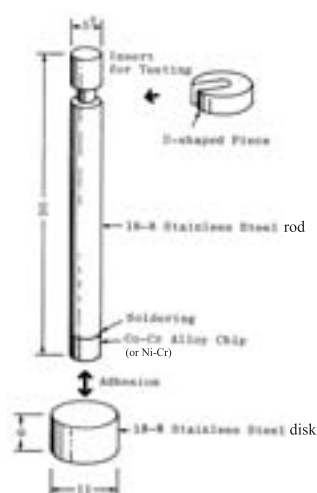


Fig. 2-1 Tensile test piece for bonding strength measurements. Alloy specimens were bonded with adhesive resin to an 18-8 stainless steel disk. The U shaped piece was applied to the groove in the stainless steel rod for the testing.



Fig. 2-2 Adhesion apparatus used to bond the stainless steel rod vertically to the alloy surface and to maintain a constant 50- $\mu$ m thick resin layer.



Fig. 2-3 Jig for the tensile test.

Table 2-1 Failure types and notation.

Failure Type	Micrograph Figure	Notation
I		●
II		⊙
III		●
IV		⊙
V		○



Fig. 2-4は、研磨したままのCo-Cr合金表面に形成された不動態皮膜に対する接着強さで、熱サイクルを負荷しない場合（No-thermal cycles）と負荷した場合（Thermal cycles）の結果である。強さと破壊様式を示すために繰り返し結果を分散させて表現した。水平線はそれぞれの平均値を示す。同様にFig. 2-5と2-6に、300℃と500℃で5分間、空气中で加熱したCo-Cr合金に対する結果を示す。研磨したままでは、熱サイクル後においても強さは低下しないが、高温酸化を施した場合では、熱サイクルによって強さが低下するとともに、すべて

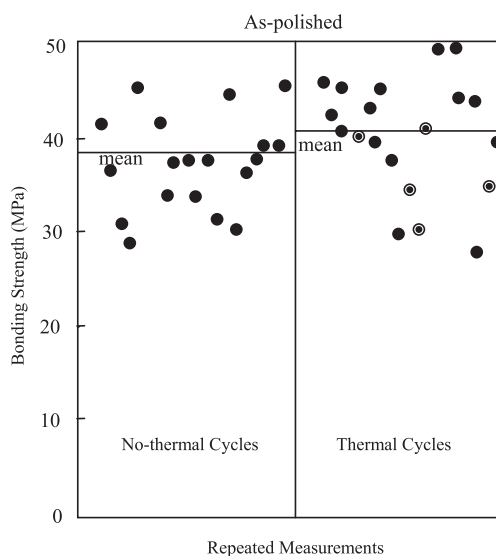


Fig. 2-4 Results of bonding strength measurement obtained from specimens bonded to the as-polished Co-Cr alloy surface. The left side shows the bonding strengths without thermal cycles (no-thermal cycles) and the right side are with the thermal cycles. The horizontal line shows the average of the repeated tests.

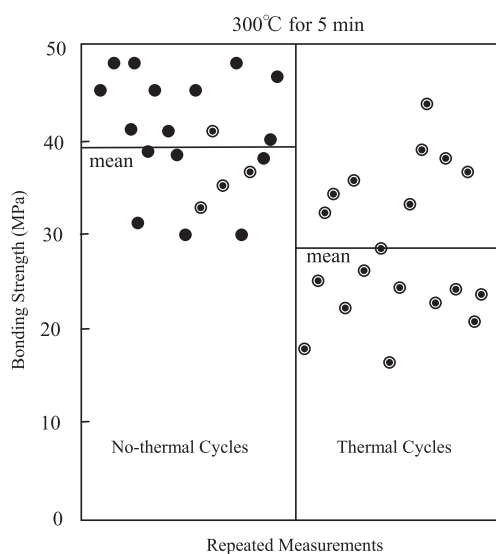


Fig. 2-5 Results of bonding strength measurements obtained for Co-Cr alloy specimens oxidized at 300°C.

TypeⅢの破壊様式となった。熱サイクルを施さない場合、不動態皮膜と高温酸化皮膜の違いが強さと破壊様式に現れないが、この熱サイクル法を導入することによって、不動態皮膜の方が高温酸化皮膜よりも優れた接着性を示すことを明らかにできた。

Fig. 2-7は、Fig. 2-6の熱サイクルを負荷した結果について、強さ（ $y$ ）と界面破壊の面積（ $x$ ）の結果をプロットしたものである。この関係は、式（2-1）で表される。

$$y = -6x + 43.5 \text{-----} (2-1)$$

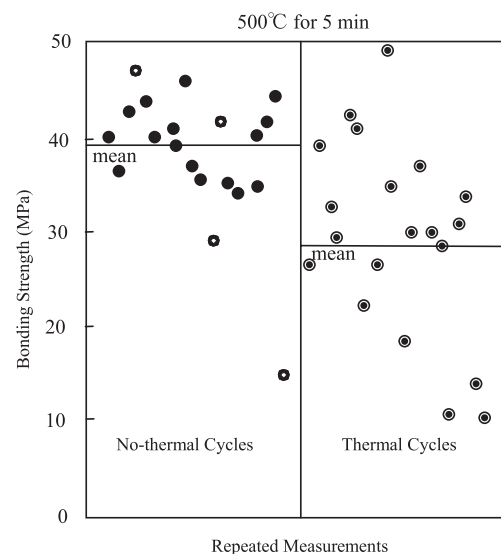


Fig. 2-6 Results of bonding strength measurements obtained from the Co-Cr alloy specimens oxidized at 500°C.

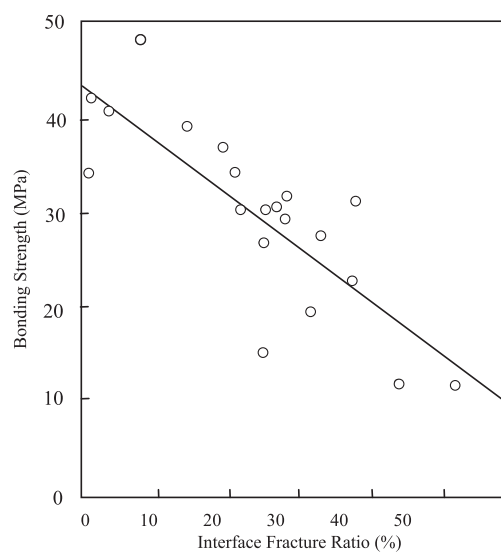


Fig. 2-7 Relationship between bonding strength and area fraction of interface failure at the periphery (Interface Fracture Ratio) from the tests of specimens subjected to thermal cycles in Fig. 2-6.

TypeⅢの破壊様式を呈する場合は、界面破壊の面積率が増大するに伴って、接着強さは直線的に低下する。

## 2-2 反射電子回折とESCAで解析された合金表面構造

2-1項で示した結果の理由を解明するために、2種類の合金の表面状態（研磨したままと高温酸化）を反射電子回折とESCAで分析した（Ohno et al., 1986a）. Fig. 2-8に反射電子回折パターンを示す. (a) は研磨したままの表面から、(b) は高温酸化の表面から得られた. 300℃ではパターンが不明瞭なので500℃の例を示した. (a) に示す回折パターンから、合金表面に存在する皮膜は非晶

質であることが分かる. また (b) に示す回折パターンから面間隔を計測した結果をTable 2-2に示す. 観測値とJCPDSデータとの比較から、(b) では主に $\text{Co}_3\text{O}_4$ が生成していることを示している.

Fig. 2-9は、研磨したままのCo-Cr合金で得られたアルゴンイオン・エッチング前後のESCAスペクトルである. (a) はCo  $2p_{3/2}$ で、(b) はCr  $2p_{1/2,3/2}$ である. 'surface'はエッチングを施さない研磨したままの表面を意味する. エッチング40秒後に得られたスペクトルは、金属状態のCoとCrに対応するピークである. 一方, 'surface'で得られたスペクトルの主ピークは、金属状態からCoでは2.9 eV, Crでは2.8eV高結合エネルギー側にシフトしている. 高エネルギー側のピークは酸化状態のCoとCrに対

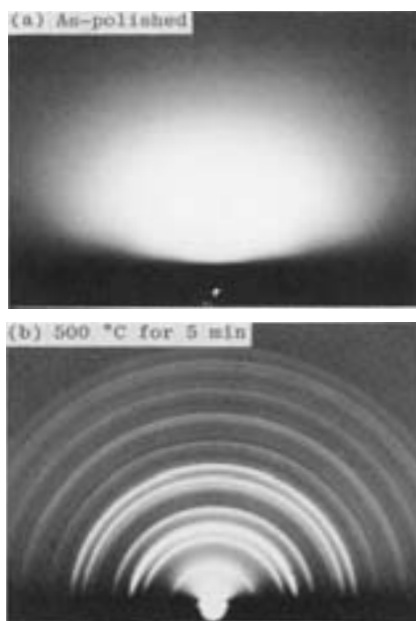


Fig. 2-8 Reflection electron diffraction patterns from the surfaces of the as-polished (a) and 500℃ oxidized Co-Cr alloy specimens (b).

Table 2-2 Lattice spacings and intensities observed from diffraction rings (in Fig. 2.2-1 (b)) with the data for  $\text{Co}_3\text{O}_4$  from the JCPDS card-index. An 'X' indicates the absence of an identification lattice spacing.

Observed values			Reference substance measured by X-ray		
			JCPDS card		
			$\text{Co}_3\text{O}_4$		
Ring No.	dÅ	I	dÅ	I/I <sub>1</sub>	hkl
1	4.71	m	4.666	20	111
2	2.88	s	2.860	49	220
3	2.46	vs	2.438	100	311
4	2.33	vw	2.333	12	222
5	2.03	s	2.021	25	400
6	1.86 X	vw			
7	1.65	w	1.6505	12	422
8	1.57	s	1.5559	35	511
9	1.44	s	1.4293	45	440
10	1.37 X	vw			
11	1.29	vw	1.2788	6	620
12	1.24	w	1.2330	12	533
			1.2191	8	622
13	1.18	vw	1.1671	4	444
14	1.14	vw	1.1321	4	711
15	1.09	w	1.0803	8	642
16	1.06	w	1.0524	16	731

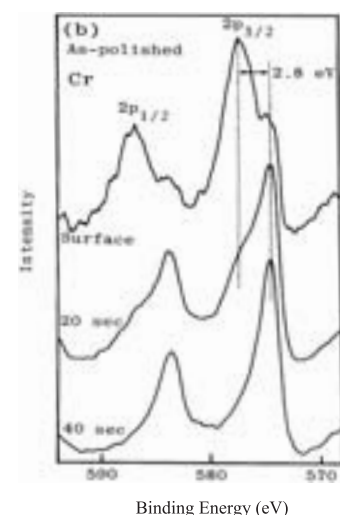
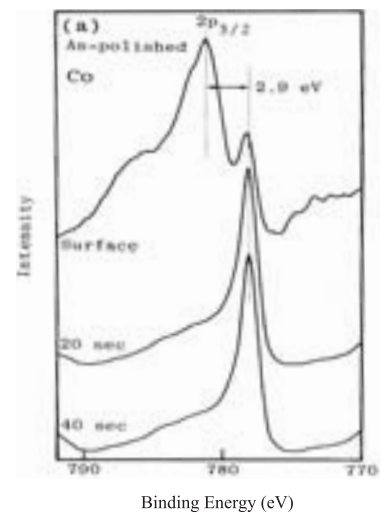


Fig. 2-9 ESCA spectra at different depths of the as-polished Co-Cr alloy specimens at varying argon ion etching times: (a) is the Co  $2p_{3/2}$  spectrum and (b) is the Cr  $2p_{1/2,3/2}$  spectra. The 'surface' spectra are from the surface without argon ion etching.

応する．従って研磨したままの表面では，金属状態と酸化状態が混合した状態であることを示している．金属状態の上に存在する不動態皮膜の厚さは，20秒エッチングのスペクトルから推定して，光電子の平均自由行程（約1 nm）に近い厚さであることが分かる．Fig.2-10は，300℃で5分間，高温で酸化したCo-Cr合金で得られたアルゴンイオン・エッチング前後のESCAスペクトルである．'surface'においては，Co  $2p_{3/2}$ およびCr  $2p_{1/2,3/2}$ スペクトルには，金属状態に対応するピークよりも，それぞれ1.7eVおよび2.5eV高結合エネルギー側に酸化物に対応するピークのみが認められる．この結果から，高温酸化で得られた合金の表面は，研磨した状態よりも厚い酸化物皮膜で被われていることが確認できる．

反射電子回折とESCAのケミカル・シフトから，

Co-Cr合金の表面状態を次のように決定した．Table 2-3は，CoとCrについて，金属状態に対する酸化状態のケミカル・シフトの文献値を示した．Table 2-4は，本実験で観測されたケミカル・シフトである．Table 2-5は，反射電子回折とESCAの結果から決定された表面状態を示す．金属状態のCoとCrについては，Co(0)とCr(0)で表現した．

合金の表面構造は，一番上層は酸化状態であるが，表面から深くなるに従って金属状態に変化する．この深さ方向における2つの状態の存在割合を分離して求めることができる．その方法について述べる．Fig.2-11の太い実線は，Fig.2-10 (b) のエッチング80secで得られたCr  $2p$ スペクトルである．このスペクトルでは金属状態と酸化状態のCrが混在している．このスペクトルについ

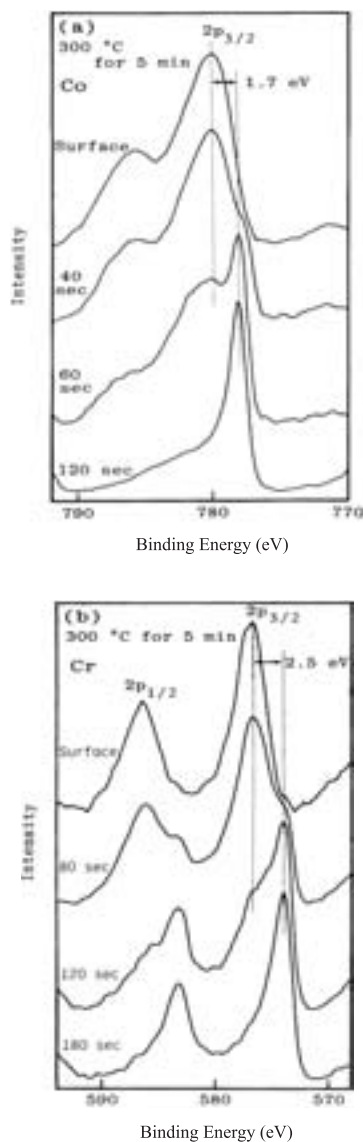


Fig. 2-10 ESCA spectra at different depths of the 300℃ oxidized Co-Cr alloy specimen.

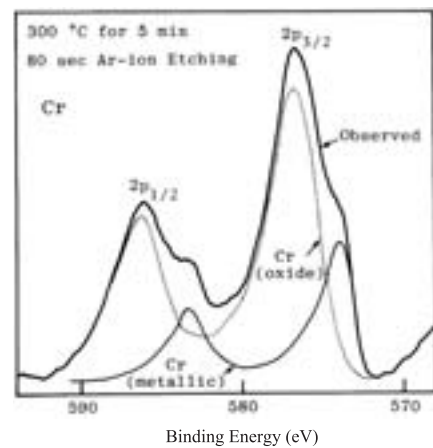


Fig. 2-11 The observed Cr  $2p_{1/2,3/2}$  spectra (heavy solid line) after 80 sec argon ion etching of the Co-Cr alloy specimen oxidized at 300℃ resolved into the spectra for the metallic state (fine solid line) and Cr-oxide (dotted line). The area fractions of the spectra give the concentration of the two states.

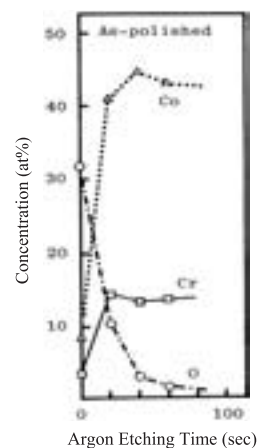


Fig. 2-12 Depth concentrations of Co, Cr, and O from the as-polished Co-Cr alloy specimen. One sec of etching time is equivalent about 0.1 nm etching.

て、波形分離によって2つの状態に分離した。分離した金属状態（細線）と酸化状態（点線）におけるスペクトルの面積率は、それぞれの存在割合を示す。

Fig.2-12は、研磨した表面で得られた深さ方向における元素の濃度変化である。CoとCrには、2つの状態が含まれているので、これを2つの状態に分離した。Co(a)とCr(b)の金属状態と酸化状態（unknown）の深さ方向の分布をFig.2-13に示す。Fig.2-14は、高温酸化を施した合金表面について、それぞれの元素の深さ方向における濃度変化である。Fig.2-13と同様に分離した金属状態と酸化状態の深さ方向における濃度変化をFig.2-15に示す。これらのFigs.2-13と2-15のデータを用いて、次の項で表面構造を論ずることとする。

### 1) 研磨したままのCo-Cr合金の表面構造

合金表面の酸素濃度をもとに表面構造の解析を試みた。Fig.2-16は、Crを含む合金の不動態皮膜のモデル（岡本モデル）である。金属イオンを中心にして水（ $\text{H}_2\text{O}$ ）や水酸基（ $-\text{OH}$ ）が6配位している。この不動態皮膜を構成する酸素の濃度 $C_{ox(passive)}$ は、式（2-1）で求めることができる。

$$C_{ox(passive)} = 3(C_{Co} + C_{Cr}) \quad (2-1)$$

ただし、 $C_{Co}$ と $C_{Cr}$ は、深さ方向における酸化状態（unknown）のCoとCrの濃度で、それぞれFig.2-13の（a）と（b）から求めることができる。Fig.2-17は、不動態皮膜を構成する酸素濃度の実測値（Fig.2-12）と計算値を重ねたものである。計算値と実測値はほぼ一致し

Table 2-3 Reported oxide chemical shifts  $\Delta E_B$  (eV) with reference to the metallic state.

Element	Oxides	Oxidation states	Energy level	$\Delta E_B$ (eV) Data taken from literature
Co	CoO Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	II II + III III	2p <sub>3/2</sub>	2.9, 2.2, 2.5 1.8 1.6, 1.1
Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CrO <sub>3</sub>	III IV	2p <sub>3/2</sub>	3.0, 2.5, 2.4 4.5, 4.9

Table 2-4 Measured chemical shifts  $\Delta E_B$  (eV) of the unknown peak obtained from the Co-Cr alloy surface before argon ion etching with reference to the metallic state.

Surface pretreatment	Measured $\Delta E_B$ (eV)	
	Co 2p <sub>3/2</sub>	Cr 2p <sub>3/2</sub>
As-polished	2.9	2.8
300°C	1.7	2.5
500°C	2.2	2.3

Table 2-5 Characterization of the as-polished and oxidized surfaces of the Co-Cr alloy. X: the unknown substance, ?: chemical state not determined by ESCA.

Surface pretreatments	ESCA	Reflection electron diffraction
As-polished	Co(II) + Co(O), Cr(III) + Cr(O)	Amorphous
300°C	Co(?), Cr(III)	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + X
500°C	Co(?), Cr(III)	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + X

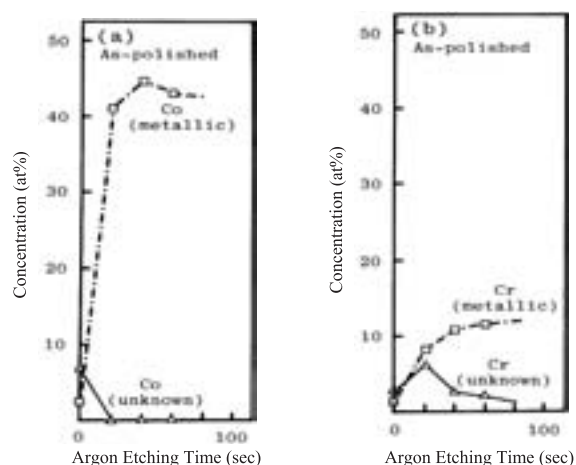


Fig. 2-13 Concentrations of the metallic and unknown states of Co (a) and Cr (b) in depth, obtained from the as-polished Co-Cr alloy surface (Fig. 2-12).

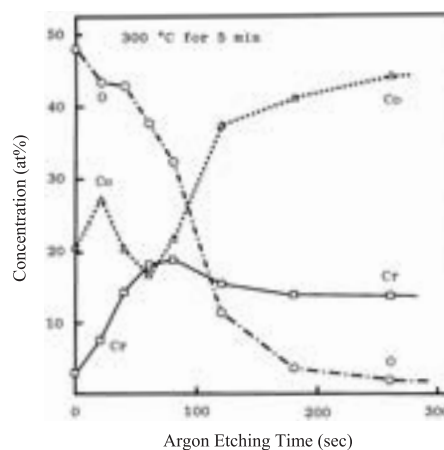


Fig. 2-14 Concentrations of Co, Cr, and O in depth, from the 300 °C oxidized Co-Cr alloy specimen. One sec etching is equivalent to ca. 0.1 nm in depth.

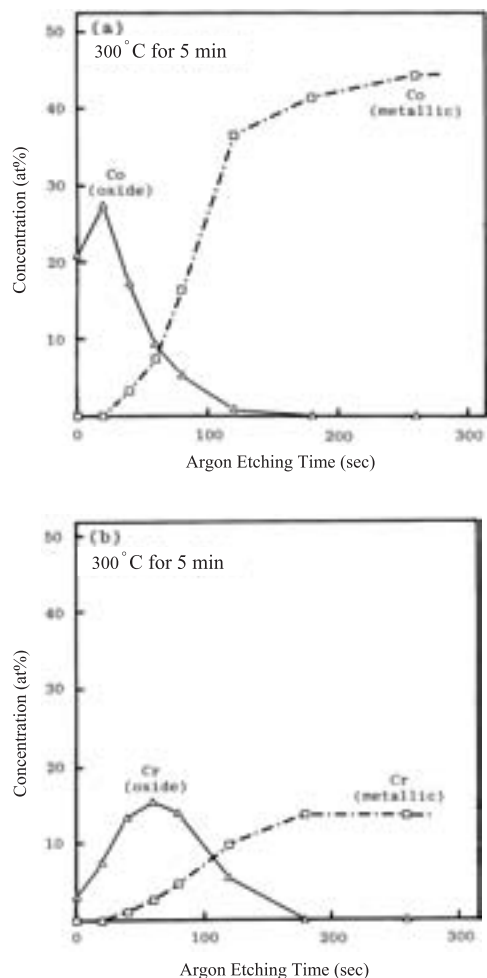


Fig. 2-15 Concentrations of the metallic and unknown states of Co (a) and Cr (b) in depth, obtained from the 300 °C oxidized Co-Cr alloy surface (Fig. 2-14).

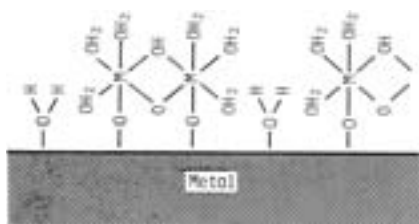


Fig. 2-16 Model of passivated surface on stainless steel (Okamoto).

ている。このことから、Co-Cr合金の研磨したままの表面構造は、不動態皮膜の岡本モデルと近似した構造であると結論できる。この構造モデルと4-METAとの化学結合を推論した。

## 2) 高温酸化を施したCo-Cr合金の表面構造

一方、300℃で加熱した合金では、表面がCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から構成されていると仮定し、式(2-2)に基づいて酸素濃度を計算した。深さ方向における酸化状態

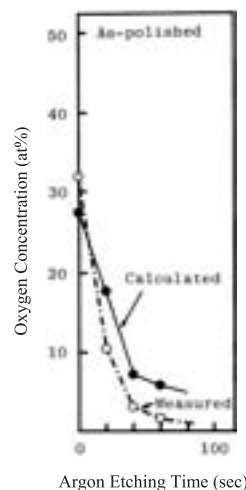


Fig. 2-17 Measured oxygen concentration (from Fig. 2-12) and calculated oxygen concentration for six coordinated -OH and/or H<sub>2</sub>O around the metal ions.

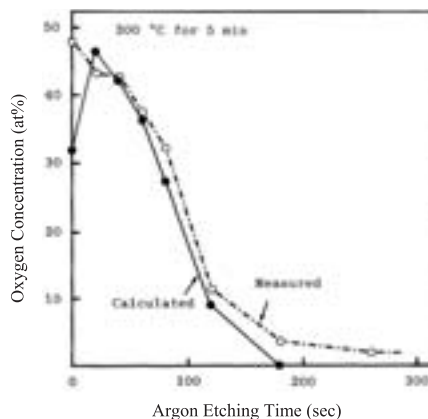


Fig. 2-18 Measured oxygen concentration (from Fig. 2.2-7) and oxygen concentration calculated to be necessary to form Co- and Cr-oxides.

(oxide) の濃度、すなわち  $C_{Co}$  と  $C_{Cr}$  は、それぞれ Fig. 2-15 の (a) と (b) の oxide から求めることができる。

$$C_{ox(oxide)} = 1.33 \times C_{Co} + 1.5 \times C_{Cr} \quad (2-2)$$

Fig. 2-18 は、実測値 (Fig. 2-14) と計算値の重ねたものである。2 nm (エッチング時間 20 sec) より深い層では両者は一致するが、表面から 2 nm の深さにおいては、計算値よりも実測値の酸素濃度が高くなった。この差は、酸化物層表面に存在する 5-7 分子層の水によると推定された。従って、高温で酸化した合金表面構造は、Fig. 2-19 に示した金属表面の酸化物層の構造モデル (Bolger モデル) に近似しているものと考えられる。すなわち、酸化物表面には単層の -OH が存在し、さらにその上に化学吸着と物理吸着の水が存在するというモデルである。高温酸化を施した Co-Cr 合金では、このモデルと 4-META との化学結合を推論した。Figs. 2-4, 2-5, 2-6 に示したように、4-META レジンとの接着では、高



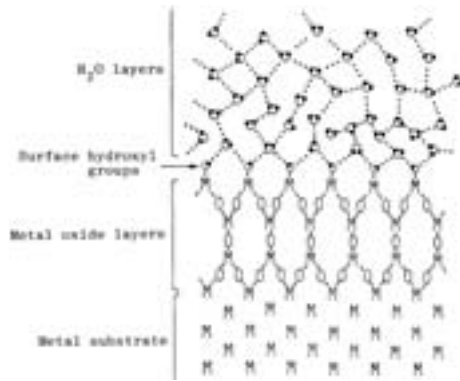


Fig. 2-19 Adsorbed -OH and H<sub>2</sub>O layer model for metal oxide (Bolger).

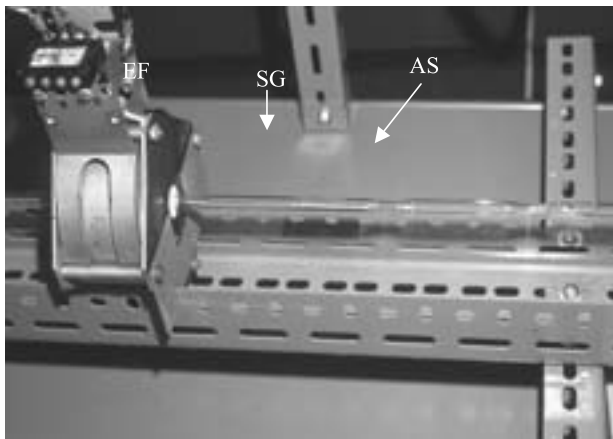


Fig. 2-20 Apparatus for dehydration of the oxide surface. EF: electric furnace, AS: alloy specimen, SG: silica glass tube.

温酸化皮膜の方が不動態皮膜よりも劣っていた。この原因として、酸化物皮膜上に存在する水の多分子層が考えられた。

2-3 なぜ研磨したままの不動態皮膜よりも高温酸化表面では接着性が劣るか—酸化物層の吸着水による接着性の低下に関する実験的検証—

前節において、Co-Cr合金の高温酸化表面では、4-METAの側鎖との間に、H<sub>2</sub>Oの多分子層が介在した結合が推定され、これが不動態皮膜の表面よりも、接着性が劣る原因と考えられた。もしこの推定が正しいと仮定すると、吸着水が存在しない場合には、接着強さが向上すると考えられる。これを検証するために、高温酸化を施したCo-Cr合金について、脱水処理を施した後に接着試験を実施した (Ohno et al., 1986b)。Fig. 2-20は、試験片を脱水処理するための加熱装置である。石英ガラス管

Table 2-6 Dissociation pressure,  $\pi_{O_2}$ , of oxides and  $\Delta G$  at 700°C.

Reaction	$\Delta G_{700}(\text{cal})^*$	$\log \pi_{O_2}$
(1) $2 <Co> + O_2 = 2 <CoO>$	-78,913	-17.7
(2) $6 <CoO> + O_2 = 2 <Co_3O_4>$	-18,712	-4.2
(3) $4 <Fe_2O_3> + O_2 = 6 <Fe_3O_4>$	-53,815	-12.1
(4) $\frac{4}{3} <Cr> + O_2 = \frac{2}{3} <Cr_2O_3>$	-138,218	-31.0
(5) $2 <Fe> + O_2 + 2 <Cr_2O_3> = 2 <FeCr_2O_4>$	-108,053*	-24.3

\*extrapolated value



Fig. 2-21 Alloy specimens enclosed in silica glass tubes under  $1 \times 10^{-4}$  Pa after dehydration.

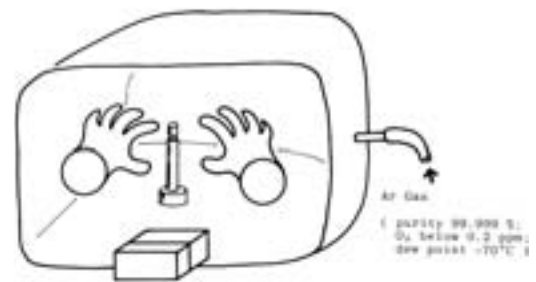


Fig. 2-22 Argon gas chamber for adhesion procedures.

の中に予め大気中で酸化した試験片が入れている。石英管には回転ポンプとオイル拡散ポンプが接続されており、 $1 \times 10^{-4}$  Paに減圧できる。さらに石英管の外から電気炉を用いて700°Cで加熱した。減圧下において加熱した場合、酸化物が還元する可能性がある。 $\Delta G$ の値から求めた700°Cにおける酸化物の解離酸素圧をTable 2-6に示す。 $1 \times 10^{-4}$  Paで減圧した場合、酸素圧は $\log P_{O_2} = -9.6$ であるので、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>はCoOに還元するが、その他の酸化物は還元しない。

脱水処理を施した後に、石英管のくびれた箇所を酸素・プロパンガスバーナーで溶断し、石英管に試験片を封入した。Fig. 2-21に石英管に封入した試験片を示す。接着操作は試験片を大気に触れさせることなしに行う必要がある。Fig. 2-22は、そのための装置である。高純度アルゴンガスを満たしたポリエチレン容器の中で石英管を割り、試験片を取り出した。TBBを添加したモノマーを

高度に乾燥した空気（露点 $-60^{\circ}\text{C}$ 以下）中で攪拌した。攪拌後、モノマー容器をポリエチレン容器に移し、接着操作を行った。この場合、4-METAレジン（厚さは $50\mu\text{m}$ ）に制御できなかった。 $50\mu\text{m}$ にするためには、ステンレス棒の接着面をステンレス円板表面に接触する必要がある。接触によって接着面の汚染が予想されたからである。Figs. 2-23と2-24に、予め大気中において、 $500^{\circ}\text{C}$ で加熱したCo-Cr合金と18-8ステンレス鋼に対する4-METAレジンの接着強さを示す。脱水後では、不動態皮膜と同等の接着性を示した。この実験によって、酸化物

の表層に存在する水分子が接着を阻害していることが確認できた。

#### 2-4 Ni-Cr合金に対する接着性と合金表面構造

研磨したままのNi-Cr合金に対する4-METAレジンの接着強さをFig. 2-25に示す。熱サイクルを負荷しない場合では、接着強さはCo-Cr（Fig. 2-4）のそれとほぼ同じであるが、熱サイクルの負荷後では、接着強さが低下するとともに、破壊様式にも違いが現れた。不動態皮膜で被われた状態では、Co-Cr合金の方がNi-Cr合金よりも

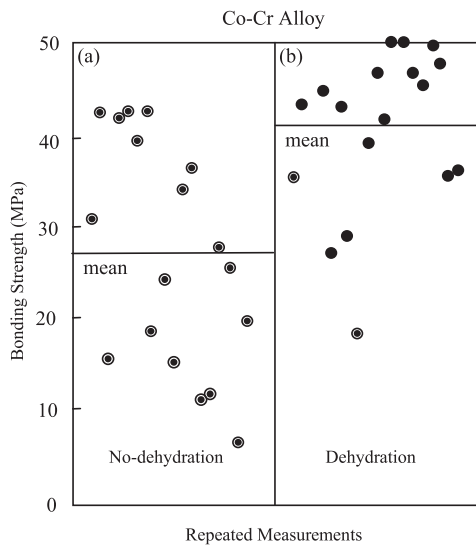


Fig. 2-23 Results of bonding strength measurements obtained from specimens bonded to Co-Cr alloy surfaces. All specimens were subjected to thermal cycles. (a): as-heated specimen oxidized at  $500^{\circ}\text{C}$  in air, (b): specimen dehydrated at  $700^{\circ}\text{C}$  in  $1 \times 10^{-4}$  Pa after heating  $500^{\circ}\text{C}$  in air. The horizontal line means indicate the average of repeated tests.

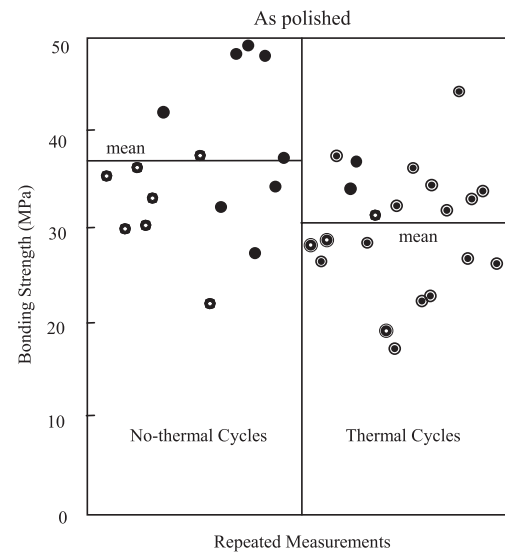


Fig. 2-25 Results of bonding strength measurements for specimens bonded to the as-polished Ni-Cr alloy surface.

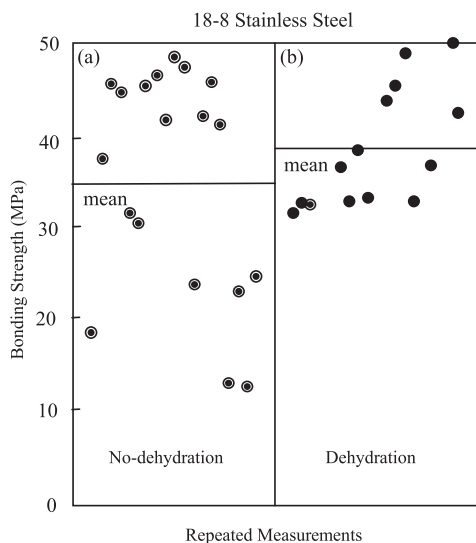


Fig. 2-24 Results for the 18-8 stainless steel. Conditions as in Fig. 2-23.

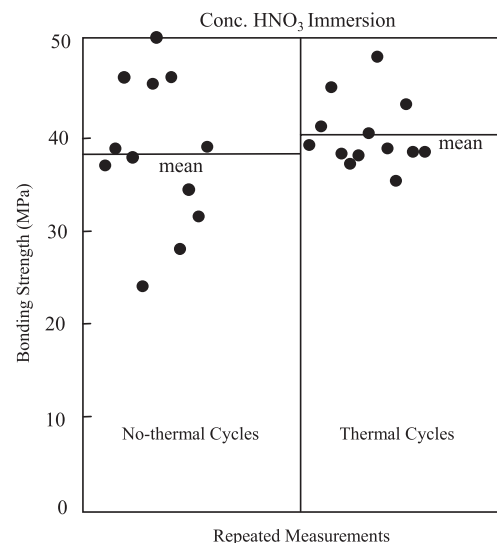


Fig. 2-26 Results of bonding strength measurements for the Ni-Cr alloy specimens treated with  $\text{HNO}_3$  solution.



優れた接着性を示した (Ohno et al., 1987a). Ni-Cr合金を濃硝酸で処理するとFig.2-26に示すように, 熱サイクル後でも接着強さの低下は見られず, Co-Cr合金に匹敵

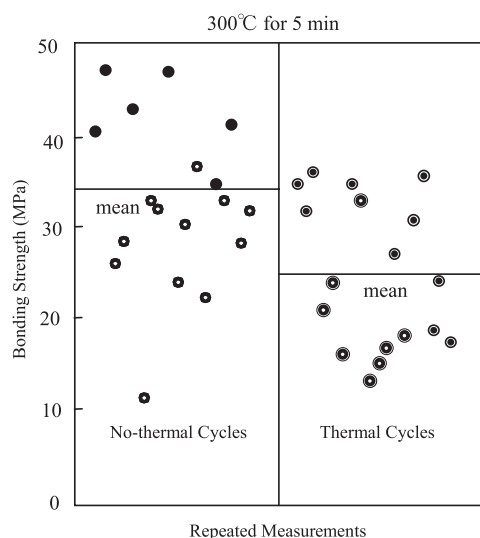


Fig. 2-27 Results of bonding strength measurements for Ni-Cr alloy specimens oxidized at 300°C.

する接着性が得られた. また300°Cで加熱した試験片では, Fig.2-27に示すようにCo-Cr合金と同様に熱サイクルによって強さは低下した.

ここで接着性と表面構造の違いについて検討することとする (Ohno et al., 1987b). Fig.2-28は, 研磨したまま (a), および300°C (b) と500°C (c) で5分間加熱した試験片の表面で得られた反射電子回折のパターンである. Table 2-7とTable 2-8は, (a) と (b) のパターンから得られた面間隔と標準物質のそれとの比較である. 研磨したままでは, Co-Cr合金では非晶質であったが, Ni-Cr合金では, 下地の合金からの回折線が観測された. 高温酸化表面では, NiOが形成されていた.

Figs.2-29と2-30は, 研磨したままと硝酸処理後の表面で得られた深さ方向における元素分布を示す. 硝酸処理後では, Ni濃度が減少し, Cr濃度が増加した. 酸素の濃度変化から硝酸処理によって不動態皮膜が厚く形成さ

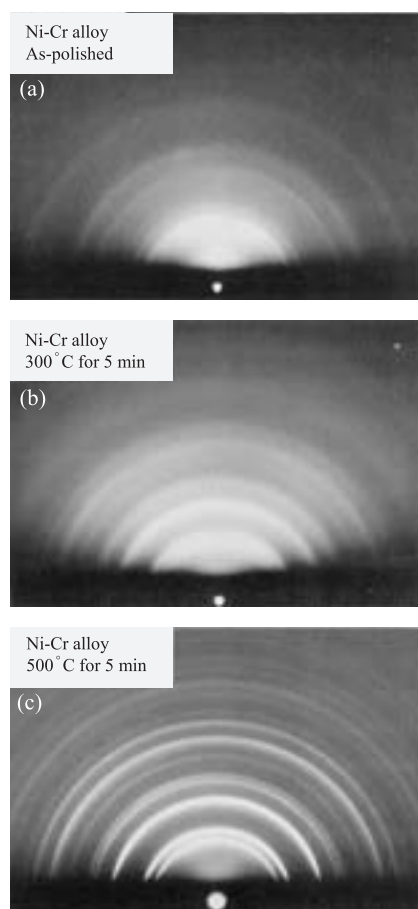


Fig. 2-28 Reflection electron diffraction pattern obtained from the Ni-Cr alloy surface of the as-polished (a), oxidized at 300°C (b), and oxidized at 500°C (c).

Table 2-7 Lattice spacings and intensities observed by reflection electron diffraction, obtained from the as-polished specimen (Fig. 2-28 (a)).

Measured values by reflection electron diffraction (As-polished)		Measured values by X-ray diffraction*		
		Alloy		
dA	I	dA	I	hkl
2.10	s	2.063	vs	111
1.80	m	1.783	s	200
1.28	m	1.259	m	220
1.08	m	1.076	m	311
		1.030	vw	222
		0.8929	vw	400
0.834	w	0.8197	w	331
0.813	w	0.7991	w	420

\* Debye-Scherrer method

Table 2-8 Lattice spacings and intensities observed by reflection electron diffraction, obtained from the oxidized specimen (Fig. 2-28 (c)).

Measured values by reflection electron diffraction (500°C for 5 min)		Measured values by X-ray diffraction*		
		NiO		
dA	I	dA	I/I <sub>1</sub>	hkl
2.43	s	2.420	91	111
2.08	vs	2.068	100	200
1.48	vs	1.476	57	220
1.36	m	1.358	16	311
1.21	m	1.206	13	222
1.05	s	1.0481	8	400
0.980	w	0.9682	7	331
0.934	m	0.9338	21	420
0.823	m	0.8227	17	422
0.806	vw	0.8040	7	511

\* JCPDS card

れていると推定された。そこで、Cr 2pとO 1sのスペクトルを詳細に解析することによって、これを確認するこ

ととする。Figs.2-31と2-32は、それぞれ異なる表面状態の試験片から得られたCr 2pとO 1sのスペクトルであ

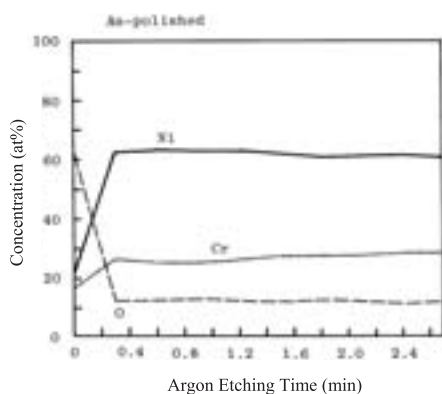


Fig. 2-29 Depth variation of concentrations (at%) of Cr, O, and Ni for as-polished Ni-Cr alloy specimens.

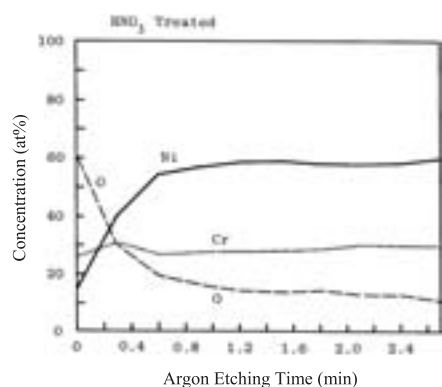


Fig. 2-30 Depth variation of concentrations (at%) of Cr, O, and Ni for HNO<sub>3</sub> treated Ni-Cr alloy specimens.

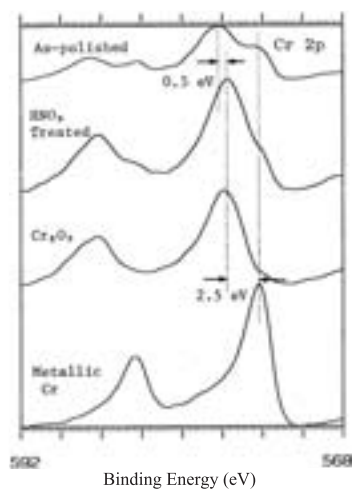


Fig. 2-31 The Cr 2p spectra obtained from four specimens: as-polished Ni-Cr alloy surface (unetched), HNO<sub>3</sub> treated Ni-Cr alloy surface (unetched), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and metallic Cr.

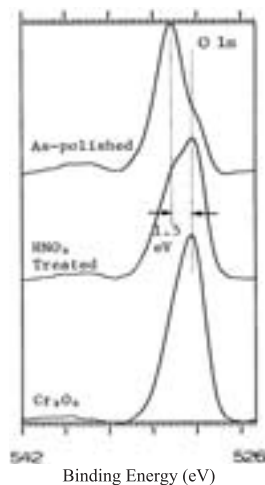


Fig. 2-32 The O 1s spectra obtained from three specimens: as-polished Ni-Cr alloy surface (unetched), HNO<sub>3</sub> treated Ni-Cr alloy surface (unetched), and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

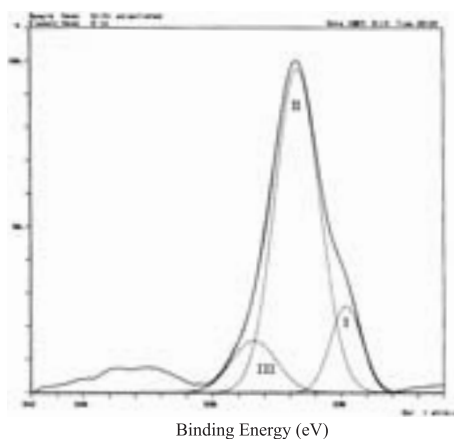


Fig. 2-33 The O 1s spectra obtained from as-polished Ni-Cr alloy specimens (unetched), separated into three components.

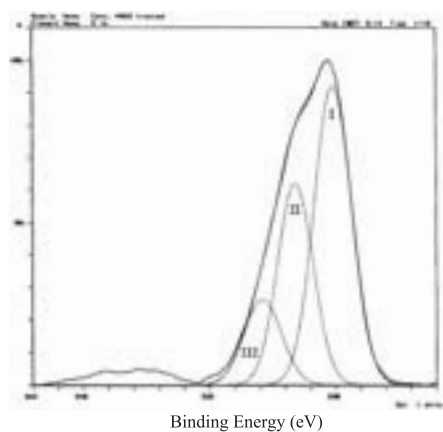


Fig. 2-34 The O 1s spectra obtained from HNO<sub>3</sub> treated Ni-Cr alloy specimens (unetched), separated into three components.

Table 2-9 Peak position and area fraction of the three components in the O 1s spectra in Figs. 2-33 and 2-34.

O1s Spectra Component	As-polished		HNO <sub>3</sub> Treated	
	Peak Position (eV)	Area (%)	Peak Position (eV)	Area (%)
I	529.8	14	530.1	52
II	531.7	74	531.6	33
III	533.4	12	532.9	15

Table 2-10 Values of the Gibbs energy change and partial pressure ratio of H<sub>2</sub>O to H<sub>2</sub> at different temperatures.

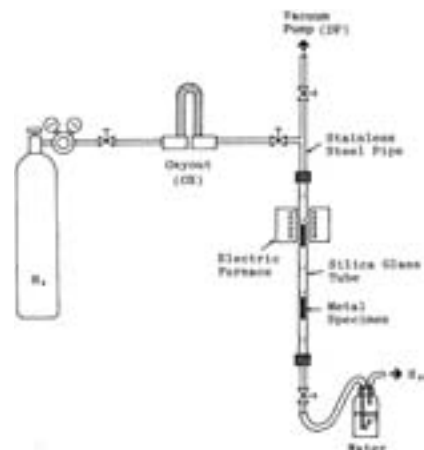
°C	K	$\Delta G^\circ$ (cal)	$(P_{H_2O}/P_{H_2})_{eq}$
800	1073	84,839	$1.7 \times 10^{-4}$
900	1173	83,530	$6.5 \times 10^{-4}$
1000	1273	82,270	$2.0 \times 10^{-3}$

る．Fig.2-31の研磨したまま（as-polished）と硝酸処理（HNO<sub>3</sub> treated）を比較すると，硝酸処理の方がCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と同じ酸化状態のCrが多く存在することが分かる．

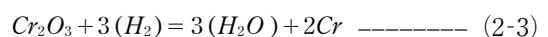
Fig.2-32のO 1sスペクトルを解析するとさらにこのことが明瞭になる．Figs.2-33と2-34は，Fig.2-32の研磨したままと硝酸処理を施した場合のO 1sスペクトルで，3つの成分に分離して示した．成分Iは，Fig.2-32に示すように，Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の酸素に由来する．アルゴンイオン・エッチングを施すと，成分Ⅲが短時間で消失し，次に成分Ⅱが消失する．このことから成分Ⅱは不動態皮膜中の酸素あるいは化学吸着の水に，そして成分Ⅲは物理吸着の水に由来すると考えた．3つの成分についてのピーク位置と面積率をTable 2-9に示す．各成分の存在比率は，研磨したままの表面においてはⅡ>Ⅰ>Ⅲの順であるのに対して，硝酸処理においてはⅠ>Ⅱ>Ⅲの順である．硝酸処理後では，（Cr-O-Cr）の酸素の割合が増加し，（Cr-OH---OH<sub>2</sub>）に由来する酸素の割合が減少したことを意味している．Ni-Cr合金の硝酸処理による接着性の向上は，硝酸処理によってNiが減少し，4-METAレジンと化学的親和性に優れたCrが濃化し，厚い不動態皮膜が形成されたことによると結論した．

## 2-5 水素還元法で得られた清浄金属表面に対する接着性

前節では，酸化物表面の吸着水が接着性に影響を及ぼし，接着という現象が，表面の微少な状態変化によって変化することを明らかにした．ここで疑問になるのは，不動態皮膜や高温酸化皮膜そのものの接着に及ぼす影響である．これらの皮膜が存在しない金属表面に対する4

Fig. 2-35 Apparatus for hydrogen gas reduction: H<sub>2</sub>; the hydrogen gas cylinder; OX; the u-shaped tube including oxygen removal agent Oxyout; DP; the oil diffusion pump.

–METAレジンの接着挙動はどうなるのであろうか．これを確かめる目的で，水素ガス還元法で得た清浄な金属表面に対する4-METAレジンの接着性を検討した（Ohno et al., 1989）．Fig.2-35は，水素ガス還元のための装置である．試験片を石英ガラス管に入れ，水素気流中で加熱し，合金表面の酸化物を還元した．このとき，酸素と親和性の強い金属の酸化物を還元するためには，微量の水や酸素を含まない高純度の水素ガスが必要であるということである．例えば，式（2-3）に示すように水素でCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をCrに還元することを考えてみる．式（2-3）で，水素に対する水の平衡分圧は，式（2-4）で表される．



$$1/3\Delta G^\circ_T = -4.574T \log (P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2})_{eq} \quad (2-4)$$

Table 2-10に， $\Delta G$ の値と800℃，900℃，および

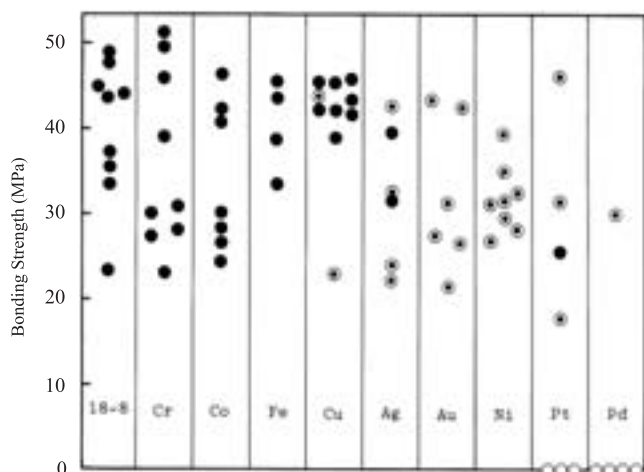


Fig. 2-36 Measured bonding strengths with failure type after thermal cycles (see Table 2-1).

1000℃における水の平衡分圧を示す。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をCrに還元するためには、900℃において水分濃度は $6.5 \times 10^{-4}\%$ 以下である必要がある。そこで、実験では、99.99999%の純度で、酸素が0.2ppm以下の水素ガスを用いた。加熱時間は5分とした。還元温度は、Cr、Co、および18-8ステンレス鋼については900℃、CuとNiについては700℃、そしてAu、Pt、Pd、およびAgについては、500℃とした。還元の状態は、予め高温で酸化し、着色した試験片の色の变化から肉眼的に確認した。

還元処理後、2-3項で述べたように減圧下で試験片を石英ガラス管に封入し、同様の方法で接着操作を行った。引張試験による接着強さの結果をFig. 2-36に示す。清浄金属表面に対する4-METAレジンの接着性の順位は、Cr = Co = Fe > Cu > Ag > Au = Ni > Pt > Pdであった。NiはCrよりも接着性が劣ることが明らかになった。研磨したままの合金表面では、Ni-Cr合金がCo-Cr合金よりも接着性が劣る理由が判明した。またPdの場合

は、5個中4個が界面破壊を呈し、非常に特殊な挙動を示した。これは、おそらくPdが水素を吸収しやすい性質と関係しているものと考えられる。Fig. 2-19に示したBolgerモデルにおいては、-OHの単層の吸着層が存在している。Pdの場合、-OHの吸着層の状態が他の金属と異なることによると考えられるが詳細は不明である。金銀パラジウム合金は広く使用されている合金であるため、4-METAとの接着におけるPdの特異性は大きな問題となる。これについては、5節で再度触れることとする。

### 3. 水による接着界面の破壊

#### 3-1 接着界面の水分濃度

接着構造物を水中に浸漬した場合、接着界面に到達する水の浸入経路は、Fig. 3-1に示すように、①接着界面に沿って水が浸入する経路、②水がレジン内を浸透・拡散し、接着界面に到達する経路のいずれかである。水の浸入経路を確認するために次の実験を行った。厚さの異なるPMMAレジン (0.1, 0.2, 0.3mm) を4-METAレジン (厚さ0.05mm) で軟鋼に接着した。接着後、水中に浸漬し、透明なレジンを通して水中浸漬後における鋼板接着界面の状態を観察した。37℃の水中に5日間浸漬した結果をFig. 3-2に示す。薄いPMMAレジン接着させた試験片ほど接着界面の変色が著しかった。また、この変化は、局所的に生ずるのではなく、鋼板の全面で起った。浸漬中の状態変化をよく観察すると、初め、白い斑点が生じ、続いて、茶色に変化し、さらに黒色へと変化した。この観察結果から、接着界面に到達する水の浸入経路は、②の経路であると結論した。この事実に基づいて、接着界面における水の濃度をFig. 3-3に示すモデルを用いて計算した。すなわち、Fickの拡散方程式に基づき、接着界面における水分濃度を水中浸漬時間とレジンの厚さの関数として次式で計算した(Ohno et al., 1992a)。

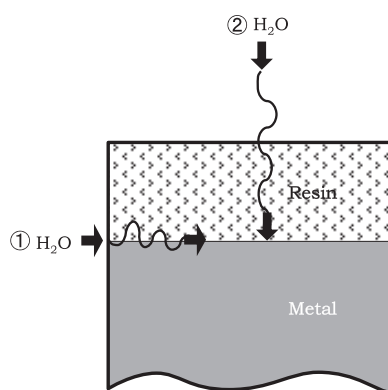


Fig. 3-1 Permeation path of water to adhesion interface between metal and adhesive resin

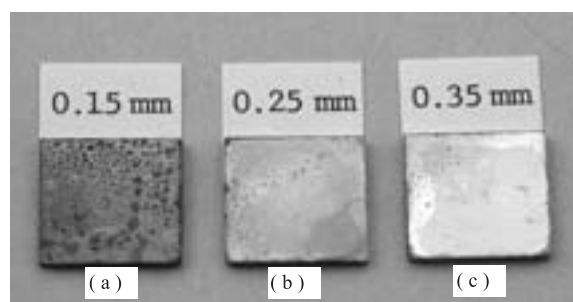


Fig. 3-2 Type B specimen (Fig. 3.1-1 (b)) with different resin thicknesses, 0.15 (a), 0.25 (b), and 0.35 mm (c), after immersion in water at 37℃ for 5 days.

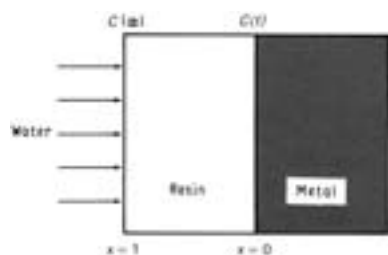


Fig. 3-3 Diffusion model to calculate water content at the adhesion interface.

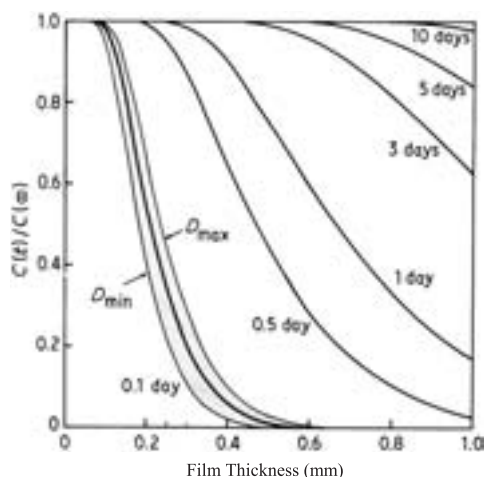


Fig. 3-4 Relationship between film thickness and water content at the adhesion interface with immersion periods.

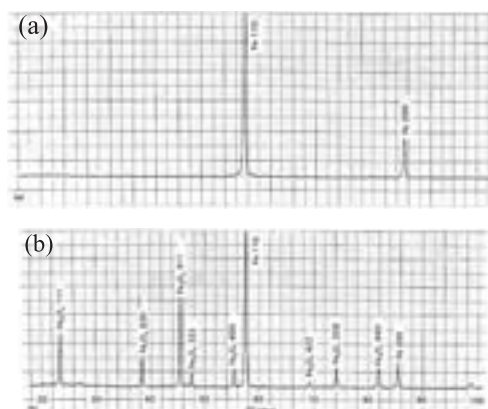


Fig. 3-5 X-ray diffraction patterns obtained from the water immersed specimens after 2 weeks (a) and 2 months (b).

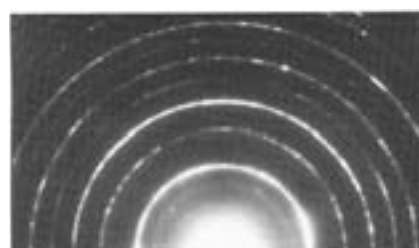


Fig. 3-6 Reflection high energy electron diffraction pattern obtained from the 2 week specimen.

Table 3-1 Observed lattice spacings and intensities with JCPDS data for iron and lepidocrocite obtained from the 2 week water immersed specimens.

Observed values		Reference substances					
		Iron			FeO(OH)		
$d$ (nm)	$I$	$d$ (nm)	$I/I_0$	$hkl$	$d$ (nm)	$I/I_0$	$hkl$
	— <sup>a</sup>				0.636	100	020
0.268	+				0.329	90	120
0.252	+				0.279	10	011
0.228	+				0.247	80	031
0.201	vw	2.027	100	110	0.236	20	111
0.143	m	1.433	20	200			
0.116	s	1.170	30	211			
0.101	w	1.043	10	220			
0.090	m	0.906	12	310			
0.082	vw	0.828	6	222			

<sup>a</sup> Not observed.

<sup>+</sup> Spotty.

$$\frac{\partial C_x}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_x}{\partial X^2} \quad (3-1)$$

$$\frac{C(t)}{C(\infty)} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \times \exp[-D(2n+1)^2 \pi^2 t / 4l^2] \quad (3-2)$$

ここで、 $C(t)$ は浸漬時間 $t$ における接着界面の水の濃度である。また、 $C(\infty)$ は飽和吸水濃度、 $D$ はPMMA中の水の拡散係数、 $l$ はレジンの厚さである。(3-2)式の計算結果をFig.3-4に示す。 $D_{\max}$ と $D_{\min}$ は、アクリルレジンを拡散する水の拡散係数について推定した上限値と

下限値である。他の曲線は平均的拡散係数で計算した結果である。0.25mmのレジンでは、24時間の水中浸漬で接着界面はレジンの飽和吸水量(1.6%)に達する。この結果をもとに、接着界面における水の濃度と水による接着界面の破壊の関係を次項で論ずることとする。

### 3-2 水中浸漬後における接着界面の状態変化

軟鋼と4-METAレジンの接着界面について、水による接着界面の破壊現象を解明するために、水中浸漬後における金属側界面の状態変化を3つの方法(X線回折、反射電子回折、ESCA)で調べた(Ohno et al., 1993,



2001). 先ずX線回折と反射電子回折の結果について述べる. Fig.3-5は, 2週間 (a) と2ヶ月浸漬後 (b) の試験片から得られた回折パターンである. (a) では, 下地のFeの回折パターンのみである. (b) では, 下地以外に $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の回折線が検出された. これが水中浸漬後における金属側の最終的な状態である. ここまでに到るかなり以前に接着界面は破壊されているはずである. Fig.3-6は, 2週間浸漬した試料から得られた反射電子回折のパターンである. 計測した面間隔をTable 3-1に示す. 2週間浸漬後の試料においては, X線回折では下地のFeのみが検出されるだけであるが, 反射電子回折では $\text{FeO}(\text{OH})$ が検出されている. 2週間より短時間の水中浸漬では, 反射電子回折でも明瞭な回折パターンが得られな

かった.

そこで, ESCAを用いて分析を試みた. この場合, どのようにして分析試料を作製するかが鍵となる. 本実験で採用した方法について述べる. ESCA用の試験片をFig.3-7に示す. ESCA用ステンレス鋼試料ホルダーの先端(4 mm $\phi$ )に軟鋼をろう付けし, 軟鋼表面に厚さが0.25mmになるように4-METAレジンでPMMA板を接着した. それを水中に浸漬した後, PMMA板にPMMAブロックを接着した. 次にこの試験片を高純度Arガス雰囲気下の石英ガラス管中に封入し, ガラス管ごと液体窒素と40℃の水に交互に浸漬した. PMMAブロックを接着した理由は, 液体窒素による熱衝撃によってレジンを剥離させやすくするためである. ESCA装置の試料導入口をポリエチレンの袋で覆い, 高純度Arガスで満たした. その中で石英ガラス管を割り, 露出した金属接着界面を大気に触れさせることなくESCA装置内に導入した.

その分析結果をFigs.3-8と3-9に示す. Fig.3-8はFe 2p $3/2$ スペクトルである. (a) は3日間, (b) は2週間, 水中に浸漬した試験片から得られた. (c) は (b) の試験片にアルゴンイオン・エッチングを施した後に得られた金

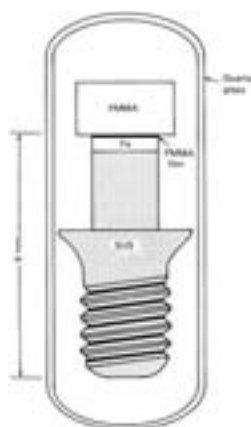


Fig. 3-7 ESCA specimen with soldered mild steel sealed in quartz glass tube filled with ultra-high purity argon gas.

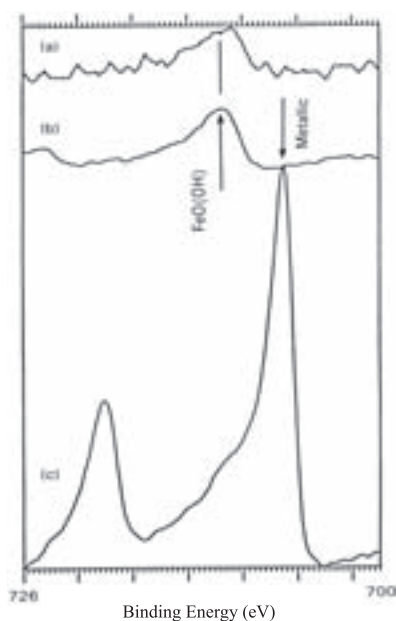


Fig. 3-8 The Fe 2p $3/2$  ESCA spectra obtained after 3 days (a) and 2 weeks (b) of water immersion; (c) shows the 2 week specimen after 100 $\times$ 60 sec of argon ion etching.

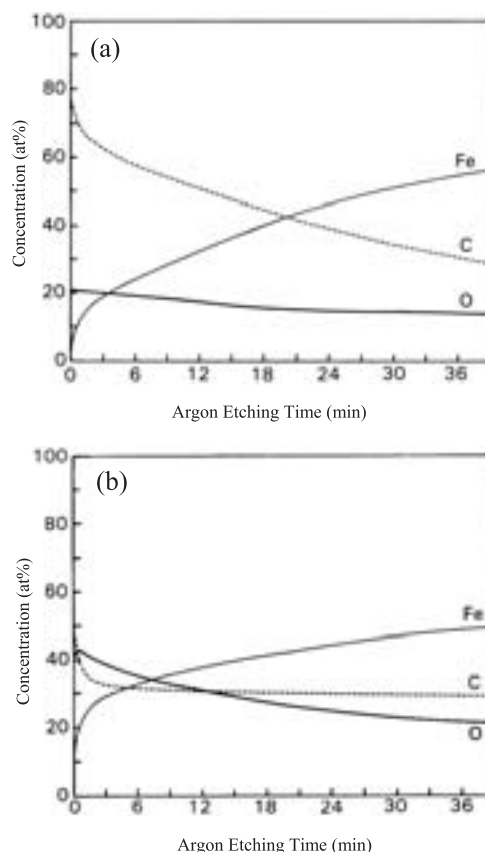


Fig. 3-9 Concentration variations (at%) with depth for the 3 (a) and 4 day (b) water immersed specimens.

属状態のFeのスペクトルである。(a)と(b)は同じスペクトルであることから、3日間浸漬後でも $\text{FeO}(\text{OH})$ が生成していることが分かる。接着界面に水酸化物が生成したために、熱衝撃によって接着界面からレジンが剥離したと考えられる。3日より短時間の浸漬試験片ではレジンを剥離出来なかった。

Fig.3-9は、3日間(a)と4日間浸漬した試験片(b)から得られたアルゴンイオン・エッチング後における各元素の濃度である。これによって接着界面から深さ方向の元素分布を知ることができる。酸素は、装置内の残留ガスによる試験片表面の汚染、接着界面に到達した水、および残留したレジンに由来する。炭素は、残留ガスとレジンに由来する。酸素について比較すると、3日間(a)より4日間(b)の試験片で濃度が高くなっている。炭素濃度は(a)が高い。残留ガス濃度は一定であるので、炭素濃度の違いは、レジン成分が(b)の方が少なかったことを意味している。(b)でレジン成分の残留が少ないにも係わらず、酸素濃度が高くなっているの

は、接着界面に到達した水の量(Fe水酸化物)が多かったことによる。接着界面の劣化は、水によって接着界面の金属側が水酸化物に変化するために起こることが明らかになった。

### 3-3 熱衝撃剥離試験による接着界面の耐水性評価

接着界面における水の濃度と接着界面の破壊との関係を調べるためには、水による接着界面の劣化を評価する方法を確立する必要がある。従来、接着構造物の耐水性は、試験片を水中に浸漬後、引張試験あるいは剪断試験を行って評価していた。しかし、この方法では接着界面が飽和吸水量に到達するのに長時間を要し、短時間で耐水性を判定することは困難であった。本研究では、Fig.3-10に示す熱衝撃剥離試験で接着界面の劣化を評価した(Ohno et al., 1996)。すなわち、 $18 \times 18 \times 1.5 \text{ mm}$ の金属板に、 $0.2 \text{ mm}$ の透明なPMMAレジンを厚さ $0.05 \text{ mm}$ の4-METAレジンで接着した。その後、試験片を $37^\circ\text{C}$ の乾燥雰囲気中に24時間放置し、続いて、 $37^\circ\text{C}$ の水中に3日間浸漬した。界面は、1日の浸漬で飽和吸水量に達している(Fig.3-4)。次に液体窒素( $-196^\circ\text{C}$ )と水( $40^\circ\text{C}$ )にそれぞれ1分間浸漬する熱サイクルを20回負荷した。

なぜレジンの厚さを $0.25 \text{ mm}$ に設定したかについて述べる。熱衝撃試験によって生じる熱応力の大きさは、接

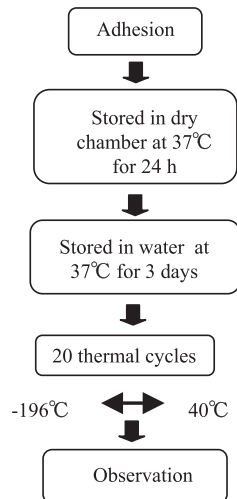


Fig. 3-10 Evaluation method of the degradation of the adhesion interface by water.

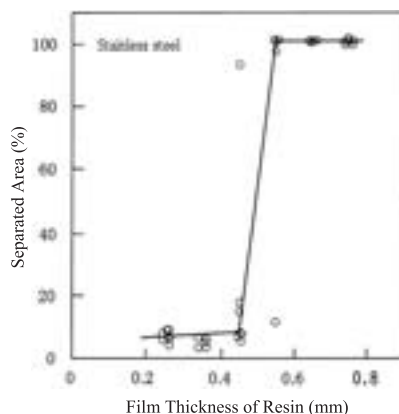


Fig. 3-11 Separated area of resin film bonded to 18-8 stainless steel vs. resin film thickness following thermal cycles.

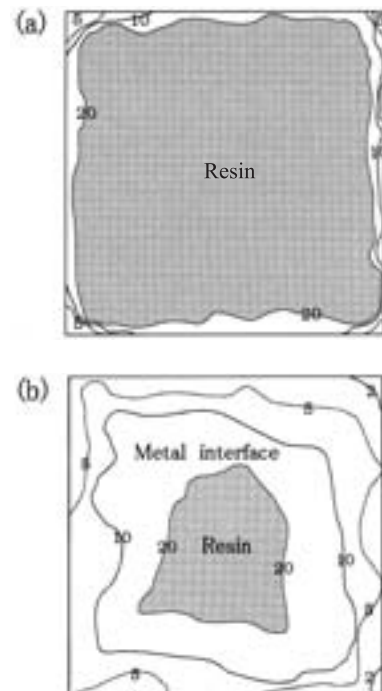


Fig. 3-12 Separating traces of resin films after 20 thermal cycles. Numbers indicate repetition of thermal cycles. Excellent (a) and poor water durability (b).



着するレジンの厚さが厚くなるほど大きくなると推定される。レジンが厚い場合には、接着界面の劣化に係わらず剥離すると予想できる。従って、水による劣化が起っていない場合には剥離しないレジンの厚さを決定する必要がある。そこで、4-METAと強力に接着する18-8ステンレス鋼に厚さの異なるレジンを接着し、乾燥状態下におけるレジンの厚さと熱衝撃による剥離面積との関係を明らかにした。その結果をFig. 3-11に示す。厚さが0.5 mm以上の場合、全面で剥離した。従って水による界面劣化を評価する場合には、レジンの厚さが0.5 mm以下である必要がある。そこで本研究では、接着界面が劣化していない場合には剥離せずに、劣化した場合に剥離する厚さとして、また接着界面が短時間の水中浸漬で飽和吸水量に達し、かつ実験操作が容易なレジンの厚さとして0.25 mmを選択した。以後の実験において接着界面の

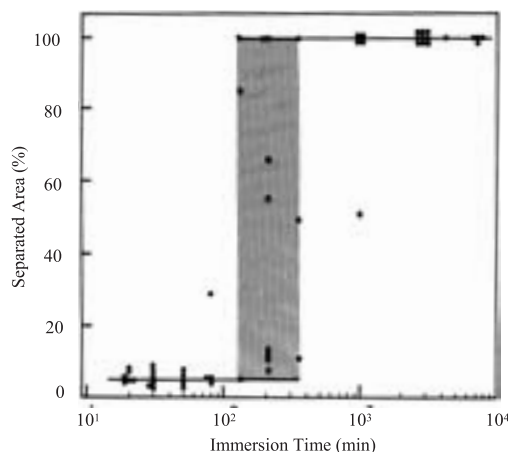


Fig. 3-13 Relationship between separated area of resin films bonded to mild steel vs. immersion time in water after thermal cycles.

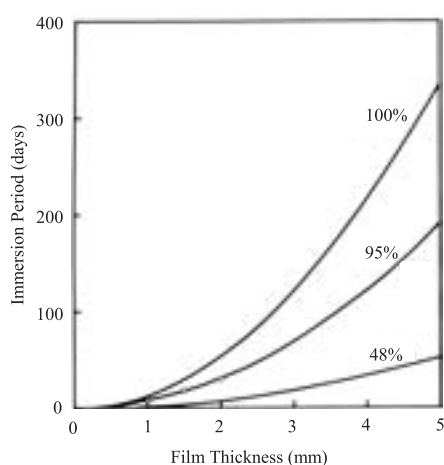


Fig. 3-14 Relationship between the immersion period in water and the film thickness for the water content at the adhesion interface to reach 48% (interface failure occurs), 95% (white spots appear), and 100% of the equilibrium water concentration.

耐水性を評価する場合には、すべてこの厚さで実験を行った。Fig. 3-12は、接着界面の耐水性が優れている場合 (a) と劣る場合 (b) に観察された熱サイクル後のレジンの剥離の軌跡である。レジンの剥離面積から、水による接着界面の劣化を評価した。

次に軟鋼と4-METAレジンの接着試験片を用いて、この方法で水中浸漬時間と剥離面積の関係を調べた。得られた結果をFig. 3-13に示す。浸漬時間が100分以下では、剥離面積は数%に過ぎなかった。しかし、200分以上では、急に、接着界面の全面で剥離した。これは、接着界面における水分濃度がある一定量に達し、界面が劣化した場合に熱応力によって接着界面が破壊することを示している。拡散方程式の解から、浸漬時間が200分における接着界面の水分濃度は、PMMAレジンの飽和吸水量の48%であることが分かった。PMMAの飽和吸水率は、約1.6%であるので、接着界面の水の濃度が0.8%に到達すると3-2節で述べた現象が進行し、熱応力によって破壊する。接着界面における水分濃度と接着界面の劣化を関連づけた研究は、本研究以外にはほとんど行われていない。

軟鋼に厚さ0.25 mmのレジンを接着させた試験片について、透明レジンを透して接着界面の変化を肉眼で観察した場合、はじめ白い斑点が生じ、それが薄い褐色になり、最終的には黒色に変化することはすでに述べた。白色の斑点が生ずるのは、飽和吸水量の95%に到達したときであることが浸漬時間から計算できた。レジンの飽和吸水率に対する水の割合 (48%, 95%, 100%) について、浸漬時間とレジンの厚さの関係をFig. 3-14に示した。以上の結果は、あくまでも基盤が軟鋼の場合である。ステンレス鋼や他の合金の場合は、どうであろうか。興味のあるところである。

### 3-4 有限要素法による熱応力解析

本研究で採用した熱衝撃試験によって、はたしてどのくらいの熱応力が負荷されるかを見積もる必要がある。

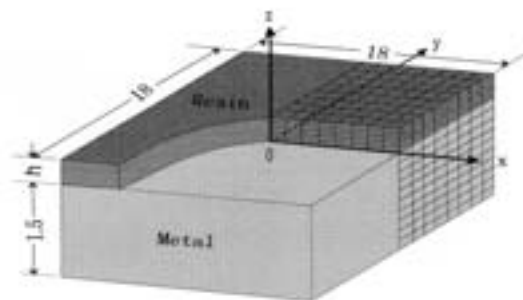


Fig. 3-15 Hexahedron for the three-dimensional finite element method.

Table 3-2 Coefficients of linear thermal expansion, modulus of elasticity, and Poisson's ratio of resin and steel.

	coefficient of thermal expansion ( $1/^{\circ}\text{C}$ )	moduli of elasticity (MPa)	Poisson's ratio
Steel	$8.7 \times 10^{-4}$	$2.04 \times 10^5$	0.29
PMMA	$80 \times 10^{-4}$	$0.2 \times 10^5$	0.32

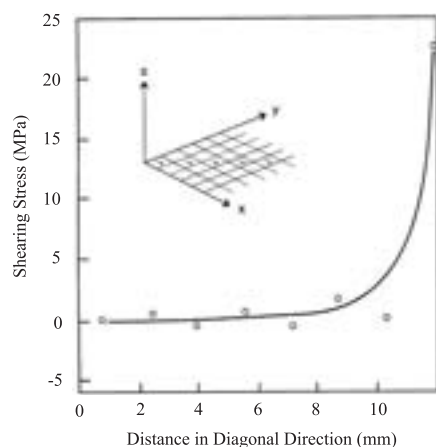


Fig. 3-16 Shearing stress along diagonal direction at the adhesion interface of resin with 0.5 mm thick resin layer during thermal cycle.

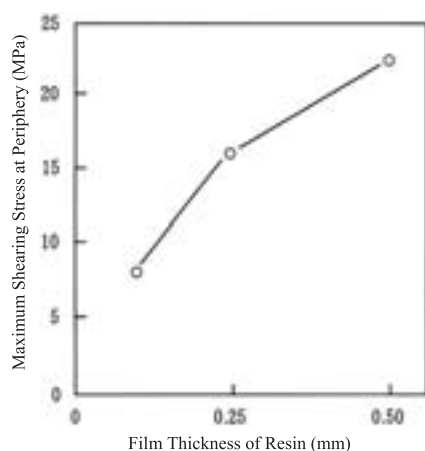


Fig. 3-17 Maximum shearing stress at the periphery of the adhesion interface with different resin thicknesses.

そこで接着界面に生ずる熱応力を有限要素法で解析した (Ohno et al., 1996). Fig. 3-15に示す熱衝撃試験片の4分割モデルを用いて, Table 3-2に示すパラメーターで, 界面に生ずる剪断応力を解析した. 0.5mmの厚さの試験片について, 中心から4分割の対角方向 (挿入図) における剪断応力をFig. 3-16に示す. 試験片周辺で最大の剪断応力が生じ, 周辺から中心方向に応力は急激に減少することが明らかになった. Fig. 3-12に示した観察結果においても, 剥離は試験片の周辺から生じた. また, 試験片周辺の最大剪断応力は, Fig. 3-17に示すごとく, 接着し

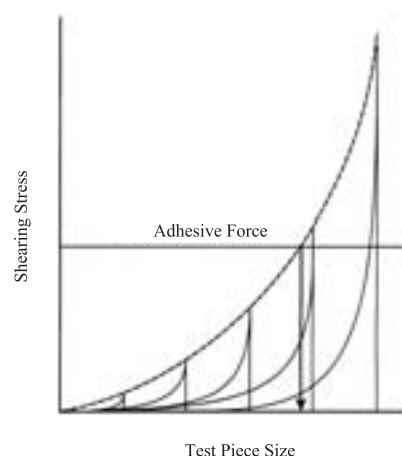


Fig. 3-18 Changes in maximum stress at the periphery of specimens with propagating separation of resin film.

たレジンが厚いほど大きくなった. レジンの厚さが0.25 mmの場合, 試験片周辺で16MPaの熱応力が生ずる. すなわち, 水によって低下した接着力がこの応力に耐えられなくなったとき, 剥離することを示している. 熱衝撃剥離試験においては, 最大剪断応力は, 試験片が大きいくほど大きくなる. Fig. 3-12に示した剥離の軌跡に示すように, 剥離後は試験片が小さくなることと同じであるので, 続く熱衝撃では発生する熱応力は小さくなる. 従って, 接着力と熱応力が均衡した位置までレジン板は基盤金属から剥離する. Fig. 3-18は, 試験片の寸法と生じた剪断応力の大きさの概念図である. 試験片周辺で生ずる最大応力値を結んだ曲線 (点線) と接着力の水平線の交点までレジンは剥離する. 水による接着力の低下は, 水平線が下に移動することを意味するので, 剥離面積は大きくなる. 従って, この試験法による剥離面積 (Fig. 3-12) は, 接着界面の耐水性を評価する指標となる.

#### 4. 液状Ga-Sn合金による被着貴金属合金表面の改質

4-METAレジンは, Ni-Cr合金やCo-Cr合金などの卑金属合金に対して強固な接着性を示すが, 貴金属に対しては接着性を示さない. そこで, スズ電析法, イオン・コーティング法, SiO<sub>x</sub>コーティング法 (シリコーター法), 高温酸化処理法など, 種々の合金表面処理法が開

発されてきた。しかし、これらのシステムは装置が高価であるばかりでなく、薬剤の保存期間が短く、しかも操作が繁雑であるなどの欠点があった。簡便かつ安価な手法で、しかも一般歯科診療のチェアサイドでも行える貴金属合金の表面改質法が望まれていた。これを実現するために、簡単な表面改質法を開発し、Adlloy改質法と命名した (Ohno, 1990, Ohno et al., 1992a, 1992b, 1992c)。Adlloyは、75 mass% Ga-25% Snの組成 (液相点 50°C, 固相点 20°C) で、銀白色を呈した合金である。20°C以上の温度において、液状のAdlloyをSn棒で被着貴金属合金表面にこすり付け、余剰の液状合金を拭き取るだけで、4-METAレジンとの接着性を高めることができた。

発想の原点となったのは、昔の話である。昔、歯医者はアマルガムを手のひらで練和していた。そのとき金の指輪と水銀が触れると金の指輪が白くなるという話であ

る。ろう付けとは、金属を高温で加熱し、母材を溶かさず、ろうだけを溶かして母材を結合させる方法である。このとき液体金属と固体金属の接触によって拡散という現象が生じ、合金化する。4-METAは、卑金属と良く接着するので、貴金属合金の表面だけを卑金属化すればいいことになる。その方法としてアマルガムの話を出したのである。いまさら水銀を使用するわけにいけないので、常温で液状を呈し、毒性のない合金を探した。ハンセンの二元合金状態図ですぐ見つけることができた。Ga-Snの状態図をFig. 4-1に示す。共晶線が20°Cであるので、20°C以上の温度では固体と液体が共存し、液状を呈している。

Fig. 4-2は、純金と純銅板の半分をセロテープで覆い、残りの半分にAdlloyをこすりつけ、観察したものである。Auの黄金色とCuの赤色が白色に変化した。Adlloyで改質した14K金合金の表面をESCAで分析した結果を

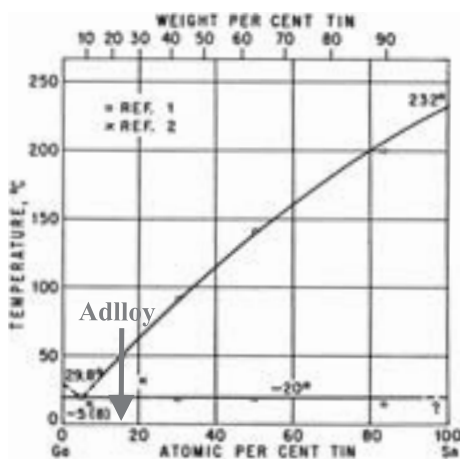


Fig. 4-1 Constitution diagram of Ga-Sn binary alloy

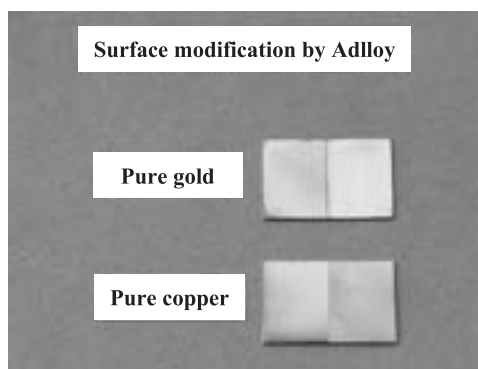


Fig. 4-2 Gold and copper surface before (right half) and after modification (left half) by Ga-Sn alloy (Adlloy)

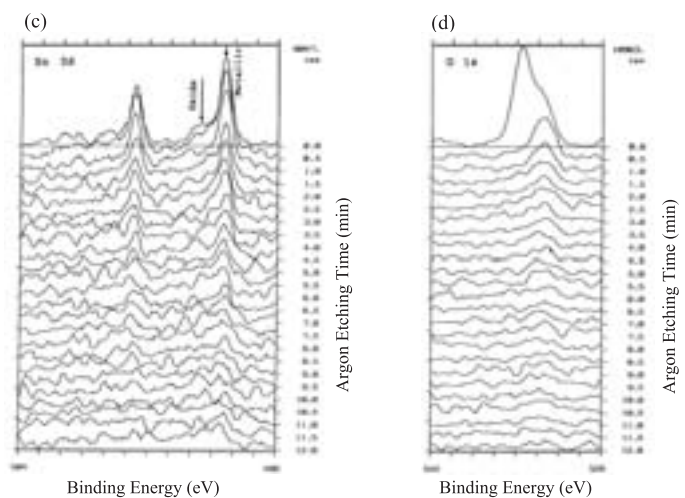
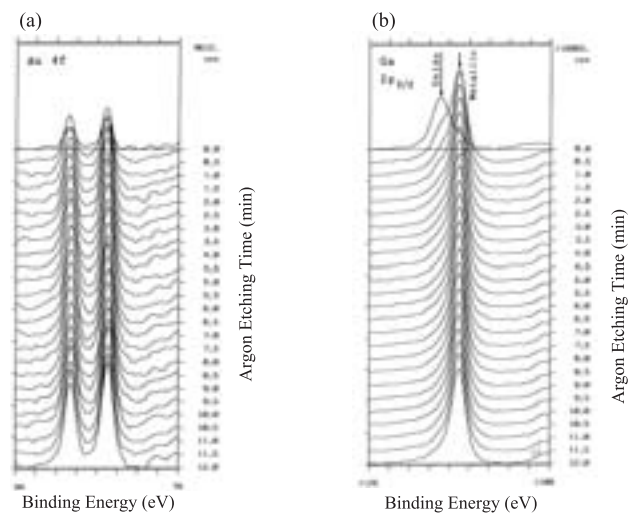


Fig. 4-3 ESCA spectra obtained at different depths of the modified layer formed on the 14K gold alloy surface with Adlloy after different argon-ion-etching times: Au 4f (a), Ga 2p<sub>3/2</sub> (b), Sn 3d, and O 1s (d).

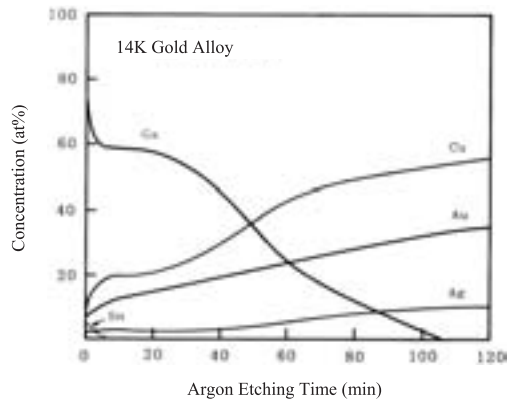


Fig. 4-4 Changes in concentration (at%) of alloying elements with depth, obtained from the 14K gold alloy after surface modification by Adlloy.

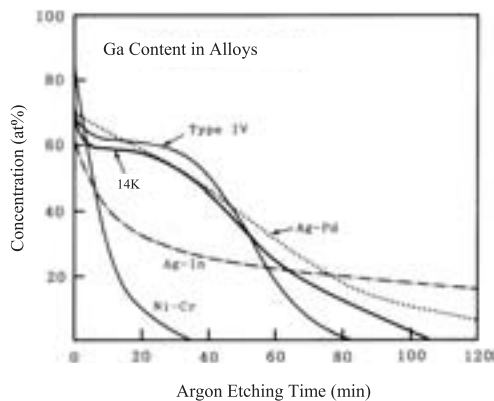


Fig. 4-5 Changes in concentration (at%) of Ga with depth for various dental alloys after surface modification with Adlloy.

Fig.4-3に示す。縦軸はアルゴンイオン・エッチング時間で、スペクトルを重ね合わせて表示した。Fig.4-4は、これを深さ方向における濃度変化として表現したものである。Gaは合金表面から数百nmの深さまで拡散しているが、Snは極表面に留まっている。各合金について、合金表面の深さ方向におけるGaの濃度変化をFig.4-5に示す。Adlloyによる被着金属表面の改質法は、めっきのように下地金属と二層構造を形成するのではなく、接着性を高めるためのGaとSnの合金層（表層から約0.5  $\mu\text{m}$ ）を形成するところに特徴がある。

Adlloyによる改質後の効果について、接着強さと接着界面の耐水性から評価した。Fig.4-6は、研磨したまま (a)、高温酸化処理 (b)、そしてAdlloy (c) の3種類の表面状態に対する接着強さと破壊様式である。Type IV金合金については、スズめっきの場合についても (c) に付記した。Fig.4-7は、耐水性試験 (Fig.3-10) の結果である。接着強さの結果と見比べてほしい。接着強さが大きく、かつ剥離面積が小さい場合が接着性に優れていると評価する。Adlloyの場合、Ag-Inを除く貴金属合

(a) As-polished

	Bonding Strength (MPa)				Failure Type
	10	20	30	40	
Type IV					●
14K					●
Ag-Pd					●
Ag-Cu					●
Ag-Sn					●
Ag-In					●
SUS					●
Co-Cr					●
Ni-Cr					●

(b) High-temperature Oxidation

	Bonding Strength (MPa)				Failure Type
	10	20	30	40	
Type IV					●
14K					●
Ag-Pd					●
Ag-Cu					●
Ag-Sn					●
Ag-In					●
SUS					●
Co-Cr					●
Ni-Cr					●

(c) Adlloy Modification

	Bonding Strength (MPa)				Failure Type
	10	20	30	40	
Type IV					●
14K					●
Ag-Pd					●
Ag-Cu					●
Ag-Sn					●
Ag-In					○
SUS					○
Co-Cr					○
Ni-Cr					○

Fig. 4-6 Bonding strength and failure types with as-polished (a) oxidized (b), and Adlloy converted specimens (c): The notation indicates failure in the resin (cohesive failure), a mix of cohesive and interface failure, and total interface failure.

金で優れた改質効果を発揮した。しかし、卑金属合金に対してはむしろマイナスの効果である。改質された貴金属合金に対して4-METAレジンが優れた接着性を発揮するのは、合金表面に1~2nmのGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSnO<sub>2</sub>あるいはSnOの皮膜が形成されるためである。

Fig.4-8は、6種類の貴金属合金の表面処理法について、耐水性を比較したものである。Adlloyは、スズめっきと同等の改質効果を発揮した。Fig.4-9は、Adlloyの広告である。接着界面の耐水性が優れていることを特徴として打ち出している。残念ながら、発売した貴金属メーカーは、数年前のパラジウムの高騰が原因で倒産してしまった。Adlloy改質法は、4-METAを含む加熱重合型



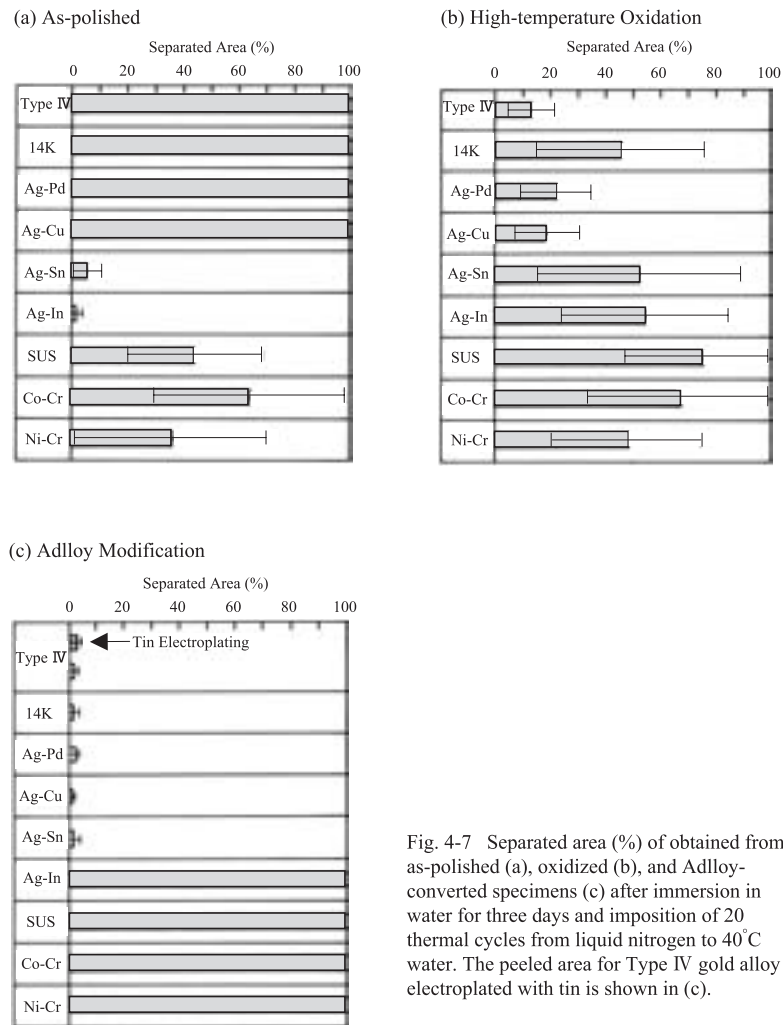
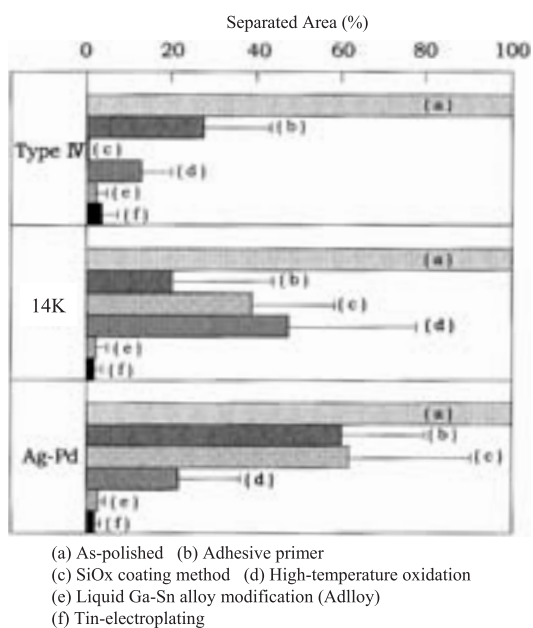


Fig. 4-7 Separated area (%) of obtained from as-polished (a), oxidized (b), and Adlloy-converted specimens (c) after immersion in water for three days and imposition of 20 thermal cycles from liquid nitrogen to 40°C water. The peeled area for Type IV gold alloy electroplated with tin is shown in (c).



(a) As-polished (b) Adhesive primer  
(c) SiOx coating method (d) High-temperature oxidation  
(e) Liquid Ga-Sn alloy modification (Adlloy)  
(f) Tin-electroplating

Fig. 4-8 Comparison of water durability at adhesion interface with different surface modifications



Fig. 4-9 Brochure of Adlloy

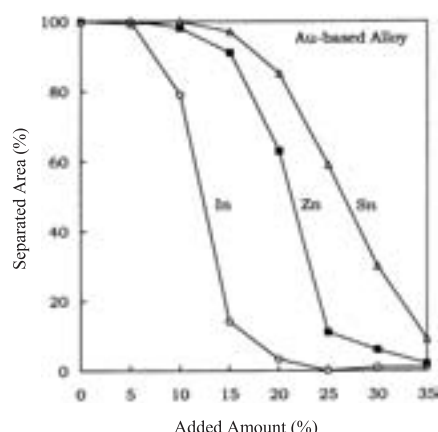


Fig. 5-1 Separated area (%) of Au-based binary alloys containing In, Zn, or Sn.

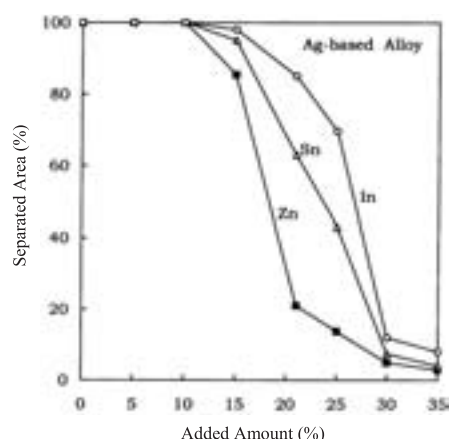


Fig. 5-3 Separated area (%) of Ag-based binary alloys containing In, Zn, or Sn.

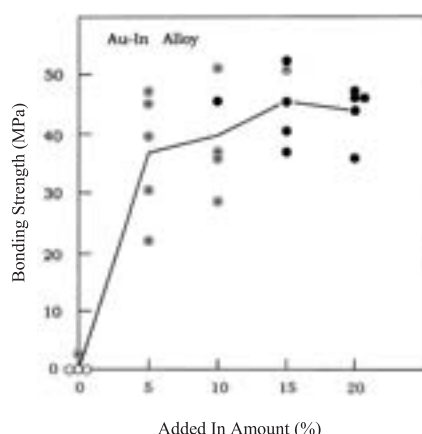


Fig. 5-2 Bonding strength versus In amounts with Au-In alloys.

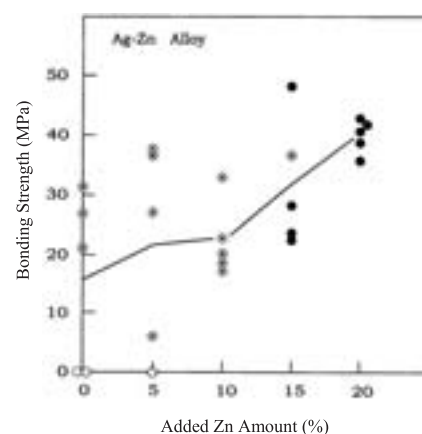


Fig. 5-4 Bonding strength versus Zn amounts with Ag-Zn alloys.

アクリルレジンと貴金属合金の接着にも非常に効果的であることが明らかになっており、他の改質法にはない特徴がある。いつか日の目をみることを期待したい。

## 5. 接着用貴金属合金の開発

### 5-1 卑金属元素の添加による接着性の向上

Figs. 4-6と4-7に示すごとく、Ag-SnとAg-In合金においては、研磨したままの表面でも優れた接着性を示した。この現象は、研磨したままの合金に対して優れた接着性を発揮する接着用貴金属合金を開発する発想の原点となった。Adlloyによる表面改質で得られた知見は、合金表面に形成された酸化物 ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ あるいは $\text{SnO}$ )が接着性レジンとの接着に重要な役割を果たしているということであった。この研究から、貴金属合金に添加する卑金属元素の種類と量を変えることによって、合金表面に形成する酸化物の種類と量を制御し、表面改質を施すことなく、4-METAレジンと優れた接着性を発揮する貴金属合金の可能性が示唆された。

そこで本節では、Au, Pd, Ag, Cuに、それぞれSn,

Zn, Inを35mass%まで添加した二元合金を作製し、卑金属の添加量と接着性の関係を調べた (Ohno et al., 1998 a)。Fig. 5-1は、Au基の二元合金に対する接着界面の耐水性 (Fig. 3-10)を示した。Fig. 5-2は、Au-In合金に対する接着強さである。Auに対しては、Inを15%以上添加した合金で優れた耐水性と接着強さが得られた。

Fig. 5-3は、Ag基の二元合金に対する耐水性を示した。Agに対しては、Znを20%以上添加した合金で、優れた耐水性が得られた。Fig. 5-4は、優れた耐水性を示したAg-Zn合金に対する接着強さである。Figs. 5-2と5-4ともに、卑金属成分の添加量の増加に伴って破断面の形態はレジンの凝集破壊 (Table 2-1)を呈するようになる。Cu基の合金に対しては、Figs. 5-5と5-6に示すように、Sn, Zn, Inを5%添加するだけで接着性が改善した。Pdに対しては、3種類の卑金属を35%まで添加しても耐水性の改善は全く認められなかった。Pdのみが4-METAレジンとの接着で特異な現象を呈したが、Fig. 5-7に示すように等原子比のPdCu合金に対して、Inを15%以上添加した合金で優れた耐水性が得られた。2-5項で

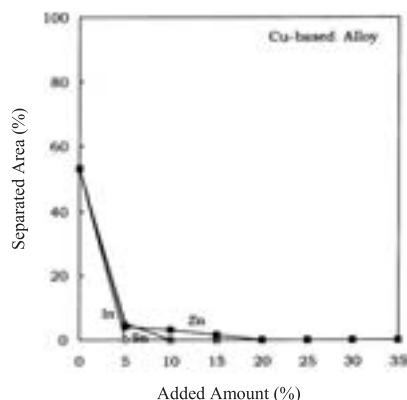


Fig. 5-5 Separated area (%) of Cu-based binary alloys containing In, Zn, or Sn.

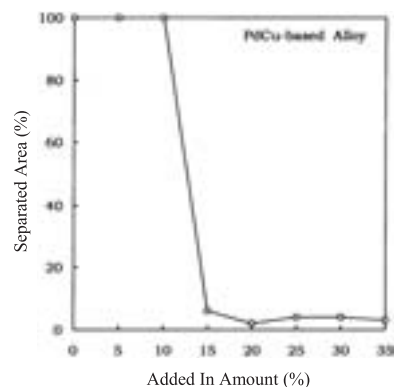


Fig. 5-7 Separated area (%) of PdCu based alloy containing In.

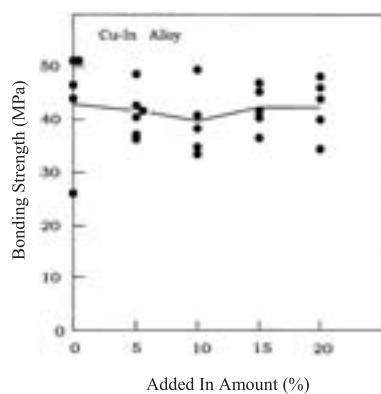


Fig. 5-6 Bonding strength versus In amounts with Cu-In alloys.

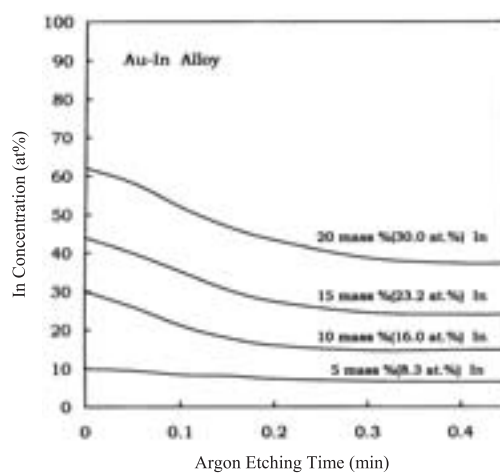


Fig. 5-8 Concentration variations of In in the depth direction for 95Au-5In (mass%), 90Au-10In, 85Au-15In, and 80Au-20In alloys.

Table 5-1 Compositions (mass%) of experimental alloys for resin bonding and water durability at the adhesion interface (Separated Area (%)).

Alloy No.	Au	Pd	Ag	Cu	In	Zn	Sn	Separated Area (%)
No. 1	58.0	—	10.0	12.0	20.0	—	—	0
No. 2	61.4	—	7.2	13.3	16.1	2.0	—	0
No. 3	65.8	—	7.7	14.2	10.6	1.7	—	0
No. 4	65.0	—	8.0	15.0	5.0	2.0	5.0	0
No. 5	70.0	—	8.0	15.0	—	2.0	5.0	0
No. 6	75.0	—	8.8	16.2	—	—	—	100
No. 7	77.0	—	5.0	15.0	3.0	—	—	0
No. 8	9.8	16.3	44.7	8.1	7.7	13.0	—	0
No. 9	10.3	17.2	47.3	11.2	4.6	9.4	—	0
No. 10	12.0	15.0	40.0	8.0	—	25.0	—	0
No. 11	12.0	20.0	55.0	13.0	—	—	—	100
No. 12	12.0	20.0	40.0	8.0	—	20.0	—	0
No. 13	12.0	20.0	45.0	15.0	—	8.0	—	25
No. 14	12.0	20.0	40.0	18.0	3.0	—	2.0	17
No. 15	12.0	20.0	45.0	18.0	3.0	2.0	—	24
No. 16	20.0	20.0	40.0	18.0	2.0	—	—	57



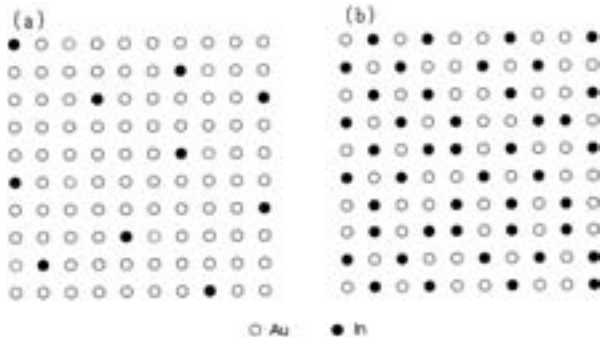


Fig. 5-9 Atomic distribution of Au (white) and In (black), from the quantitative analysis in Fig. 5.1-11; (a) Au-5In (mass%) alloy with poor adhesive ability and (b) Au-15In (mass%) alloy with excellent adhesive ability.

述べたごとく、Pdの場合は、非常に特異な挙動を示した。

上記の二元合金の結果に基づき、4-METAレジンと強固に接着する実用的な貴金属合金の開発を試みた。Table 5-1に合金の成分・組成と耐水性試験の結果を示した。金合金では合金No.6が、金銀パラジウム合金では合金No.11が市販合金であり、これらの合金の組成を基準として、Sn, Zn, Inを添加した。添加成分とその量の決定には、各合金成分に有効な卑金属成分について、市販合金 (No.6とNo.11) の組成に対する比例配分とした。接着界面の耐水性評価から、金合金に対しては、3%In, 2%Zn, および5%Snの複合添加が有効であることが判明した。金銀パラジウム合金に対しては、Znの20%添加 (No.12) が優れた耐水性を発揮したが、合金の耐食性に問題が生ずる可能性がある。5%Inと10%Znの複合添加が有効であるが、十分な耐水性は実現してい

ない。4-METAとの接着におけるPdの特異性は大きな問題である。現在のところ、金銀パラジウム合金に対しては前節で述べたAdlloy改質法とスズめっきが有効である。

## 5-2 卑金属元素の添加による合金表面の構造変化

卑金属合金を添加した場合の表面状態の変化について、Au基合金を例に、ESCAで解析した結果について述べる (Ohno et al., 1998b)。Fig.5-8は、異なるIn濃度のAu-In合金について、表面から深さ方向におけるInの濃度変化を示している。それぞれの平均的組成よりも合金表面でIn濃度が高くなっている。この結果をもとに、接着性が劣る合金 (Au-5In) と接着性が優れた合金 (Au-15) の表面状態をFig.5-9に模式的に表現してみた。白丸はAuを、黒丸はInを示す。4-METAレジンがAu-In合金に対して接着性を持つためには、少なくともIn原子が合金表面を50%以上被う必要があることが分かる。

Fig.5-10は、研磨したままのAu-In合金の表面をESCAで分析した結果である。(a) はアルゴンイオン・エッチング前の状態、(b) は酸化物の標準物質 ( $\text{In}_2\text{O}_3$ )、そして (c) はアルゴンイオン・エッチング後の状態から得たIn 3dスペクトルである。(c) の状態は金属状態のスペクトルである。これらのスペクトルを比較すると、(a) では、金属状態と  $\text{In}_2\text{O}_3$  が混在した状態であることが分かる。Fig.5-11は、Au-Zn合金について、研磨したままの状態 (a)、ZnO (b)、そして金属状態 (c) から得たZn LMMオーグエスペクトルである。この場合も、(a) では、金属状態とZnOが混在した状態である。Fig.5-12

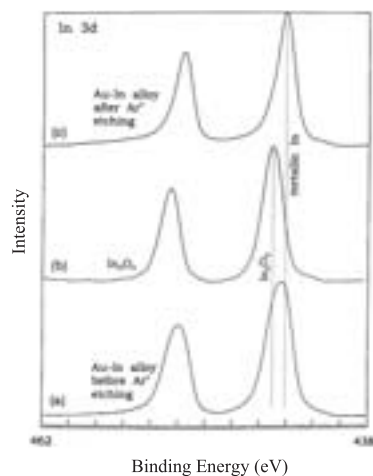


Fig. 5-10 In 3d spectra obtained from (a) as-polished Au-In alloy surface before argon ion etching, (b)  $\text{In}_2\text{O}_3$ , and (c) Au-In alloy surface after argon ion etching.

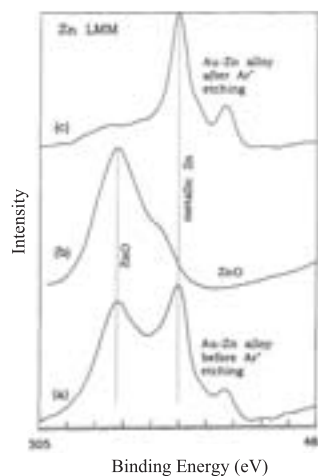


Fig. 5-11 Zn LMM auger spectra obtained from (a) as-polished Au-Zn alloy surface before argon ion etching, (b) ZnO, and (c) Au-Zn alloy surface after argon ion etching.

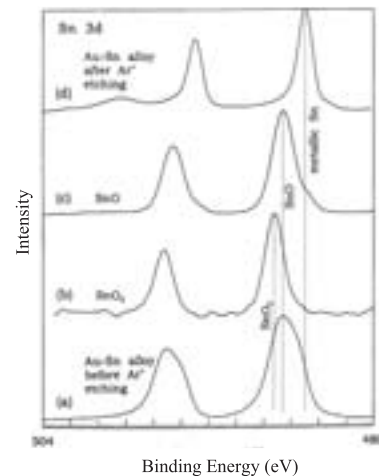


Fig. 5-12 Sn 3d spectra obtained from (a) as-polished Au-Sn alloy surface before argon ion etching, (b)  $\text{SnO}_2$ , (c) SnO, and (d) Au-Sn alloy surface after argon ion etching.

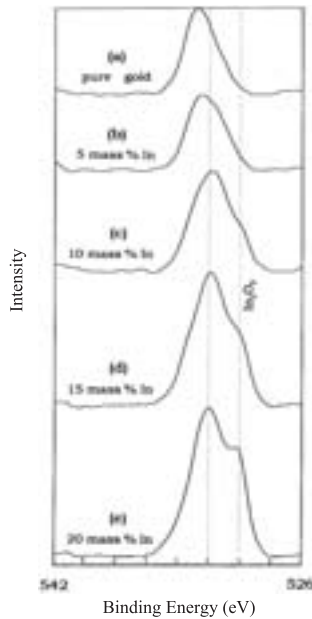


Fig. 5-13 O 1s spectra from the surface, without argon ion etching, pure gold and Au-based binary alloys containing 5, 10, 15, and 20 mass% In.

は、Au-Sn合金で、研磨したままの状態 (a),  $\text{SnO}_2$  (b),  $\text{SnO}$  (c), そして金属状態 (d) から得たSn 3dスペクトルである。(a) では、金属状態のSn,  $\text{SnO}$ , そして $\text{SnO}_2$ が存在した。研磨したままの状態では、Figs. 5-10 (a), 5-11 (a), 5-12 (a) に示すように、酸化物と金属状態が混在している。酸化物の厚さは、光電子の平

均自由行程を考慮すると数nmオーダーと推定される。この薄い皮膜が接着に有効であることを示している。

ここで、Au-In合金について、酸素の状態を解析することとする。Fig. 5-13は、純金とそれぞれIn濃度の異なるAu-In合金から得たO 1sスペクトルである。In添加量の増加に伴って低結合エネルギー側の成分 ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) が増大していることが分かる。すなわち、In含有量の増加に伴って $\text{In}_2\text{O}_3$ の形成量が増加する。さらにAu-15In合金について、酸素の状態を詳細に解析することとする。Fig. 5-14は、Au-15In合金で得たアルゴンイオン・エッチング前 (a) と後 (b) のO 1sスペクトルである。O 1sスペクトルは、3つの成分 (I, II, III) に分離することができる。波形分離 (Fig. 2-11) で求めたアルゴンイオン・エッチング前後の各成分のピーク位置と存在割合をTable 5-2に示した。成分Iは、Fig. 5-13から、 $\text{In}_2\text{O}_3$ に由来する酸素である。成分IIとIIIは、アルゴンイオン・エッチングによって強度が低下すること、さらに純金のO 1sから推定されるように、 $\text{In}_2\text{O}_3$ の上に吸着した水に由来すると考えられる。2節のFig. 2-33とFig. 2-34で論じたごとく、IIは化学吸着水に、IIIは物理吸着水に由来すると推定される。Fig. 5-13に示すごとく、Inの添加量が増すに従って $\text{In}_2\text{O}_3$ の生成量が増加し、それに伴って接着性が向上した (Figs. 5-1, 5-2)。

## 6. 多孔質合金表面の創製と高分子材料との接合効果

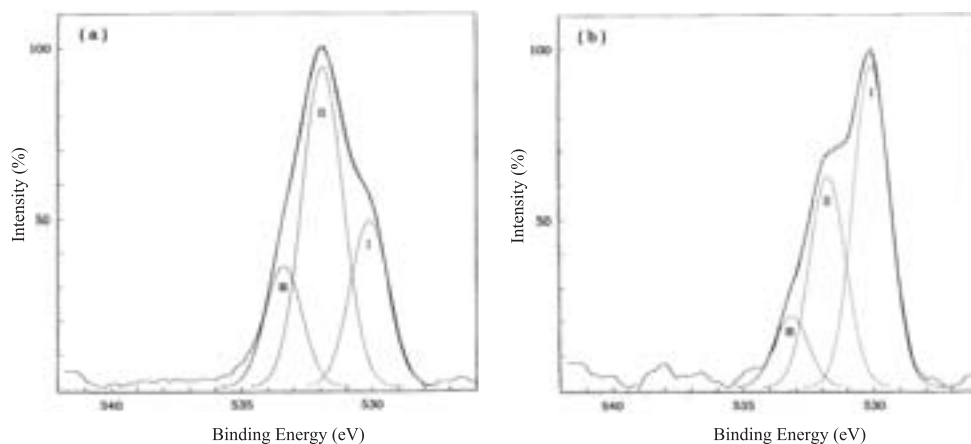


Fig. 5-14 (a): Separated O 1s spectra obtained from Au-15In (mass%) alloy without argon ion etching in (b): Separated O 1s spectra obtained from Au-15In alloy after argon ion etching for 0.05 min.

Table 5-2 Binding energy (eV) and area fraction (%) of oxygen chemical states.

	argon ion etching	oxygen chemical states		
		I ( $\text{In}_2\text{O}_3$ )	II	III
pure gold	without	—	532.1 eV (34%)	533.6 eV (66%)
85Au-15In alloy	without	530.1 eV (27%)	531.9 eV (55%)	533.4 eV (18%)
85Au-15In alloy	with	530.1 eV (54%)	531.8 eV (35%)	533.2 eV (11%)

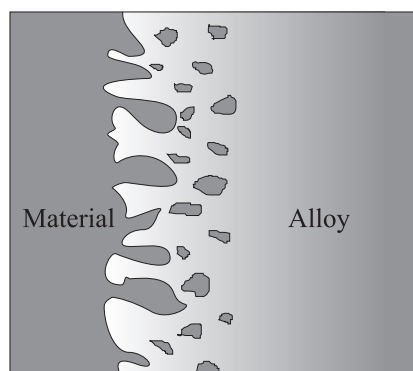


Fig. 6-1 Formation of porous structure on the alloy surface

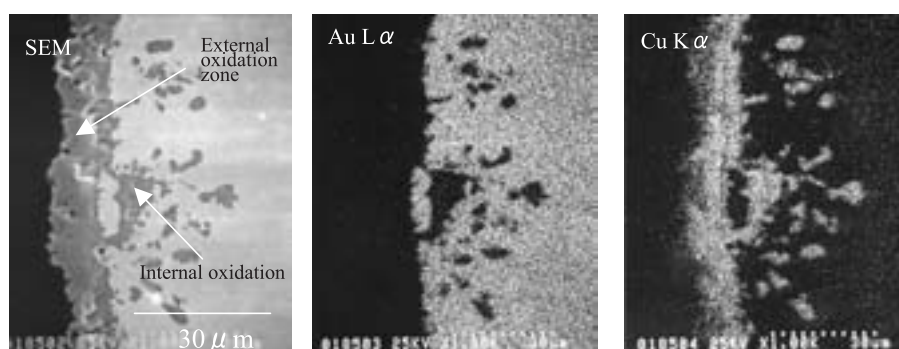
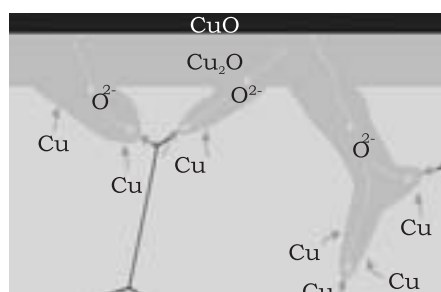
Fig. 6-2 Secondary electron image (a) and characteristic X-ray images of Au L $\alpha$  (b) and Cu K $\alpha$  (c), obtained from a 14K gold alloy specimen after oxidizing at 800°C in air for 60 min, perpendicular to the oxidized surface.

Fig. 6-3 Mechanism of formation of a porous structure on alloy surface by high-temperature oxidation.

## 6-1 高温酸化と酸洗いの組み合わせによる多孔質構造の形成

Fig. 6-1に示すような多孔質構造を合金表面に形成できたとしたら、どのような臨床応用が考えられるであろうか。まず考えられることは、2つの材料を結合するための機械的維持機構としての応用である。それではどのようにして金合金の表面に多孔質構造を形成できるであろうか。まずその方法について述べたいと思う。14K金合金（59% Au-3% Pd-14% Ag-24% Cu）を大気中において高温で加熱した場合、Cuが酸化し黒色の酸化皮膜が形成される。この酸化層をさらに詳しく調べると外側の

黒色酸化物の内側に赤みを帯びた酸化物が形成される。

Fig. 6-2は、800°C大気中で1時間加熱した後に、酸化膜に垂直な断面を研磨し、X線マイクロアナライザーで分析した結果である。CuとAuの特性X線像で、白い部分は、それぞれの金属の濃度が高いことを示している。Cuの特性X線像から酸化物はCuの酸化物であることが分かる。外側の酸化物はCuOで、その内側の酸化物はCu<sub>2</sub>Oであることが分かっている。Cu<sub>2</sub>Oは合金の内部にまで形成されている。ここでは、この粒子を内部酸化粒子と呼ぶことにする。内部酸化粒子は孤立して観察されるが、三次元的な構造を有しており、外部と連続してい

る。市販の酸洗い溶液を使用し、酸洗いを施すと酸化膜および内部酸化粒子の酸化物が除去できる。内部酸化粒子の除去によって、合金表面は多孔質構造に変化する（Ohno et al., 2004）。

## 6-2 多孔質構造の形成機構

なぜこのような内部酸化粒子が形成されるのであろうか。Fig. 6-3に内部酸化粒子の形成する仕組みを示した。まず外側にCuOと内側にCu<sub>2</sub>Oの二層構造が形成される。さらに酸化が進行すると結晶粒界にもCu<sub>2</sub>Oが形成されるようになる。粒界の方が粒内よりも原子やイオンの拡散速度が大きいため、主に粒界に沿ってCu<sub>2</sub>Oは成長する。Cu<sub>2</sub>OはCuイオンよりも酸素イオンを優先的に拡散しやすいと考えられる。外界から酸素イオンが供給されるので、Cu<sub>2</sub>O内の外側に近いほど酸素濃度が高く、内側に行くほど濃度が低くなる。外界から供給された酸素イオンは、この濃度勾配に沿ってCu<sub>2</sub>O中を拡散して、この最先端でCu原子と結びつき、Cu<sub>2</sub>Oが形成される。一方、Cu<sub>2</sub>Oの最先端近傍の合金内部では、CuがCu<sub>2</sub>Oに変化するために、Cu濃度が低下する。合金内部にもCu濃度の勾配が形成される。このCuの濃度勾配に沿って、合金内部からCuがCu<sub>2</sub>Oの最先端に供給される

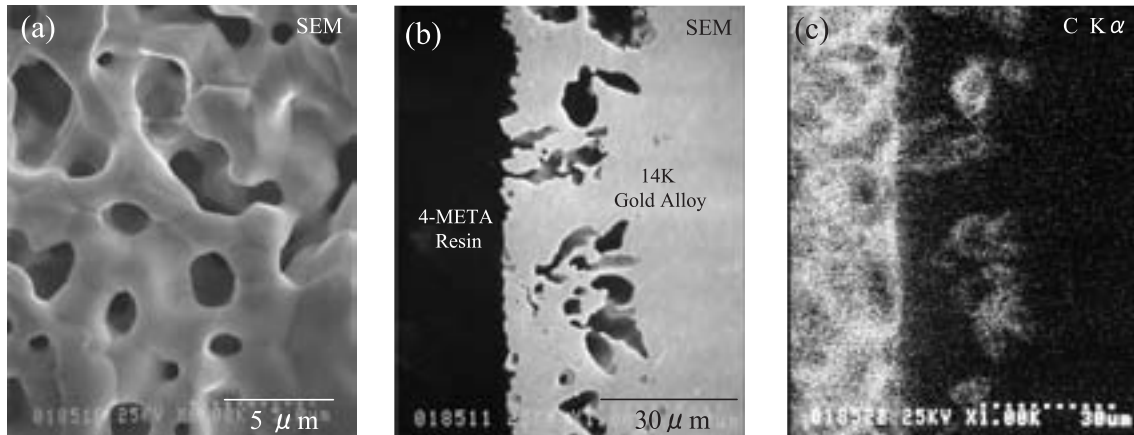


Fig. 6-4 Secondary electron image obtained from the surface after pickling, oxidized at 800°C in air for 1 hr (a), secondary electron image (b) and X-ray image of C K $\alpha$  (c) obtained from a specimen treated by oxidation and pickling followed by bonding with 4-META resin

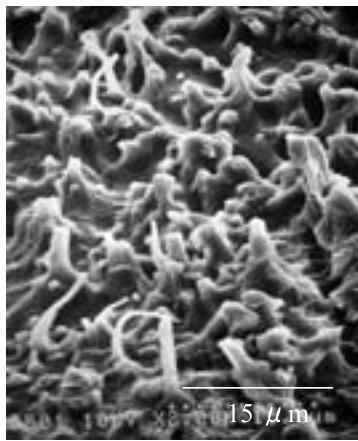


Fig. 6-5 Secondary electron image obtained from the resin side of the resin-alloy bond structure after removal the alloy substrate with aqua regia.

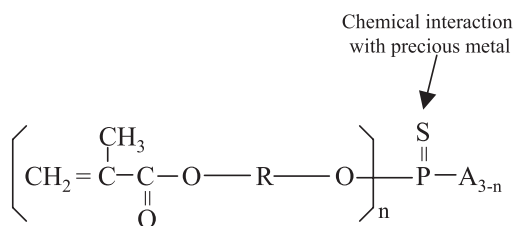


Fig. 6-6 Thiophosphate-type metal primer (M-Primer)

ことになる。その結果、時間とともにCu<sub>2</sub>Oの最先端が合金内部へと成長する（Ohno and Kanazawa 1984, 2005）。

### 6-3 多孔質構造へのレジンの侵入と接着強さに及ぼす多孔質構造の効果

Fig. 6-4 (a) は、800°Cで1時間加熱後に酸洗いによって形成された14K金合金表面の多孔質構造を示す。加

熱時間によって、また合金成分中のCu濃度を高くすることによっても多孔質構造の孔径と深さを制御できることが分かっている。Fig. 6-4 (b) と (c) は、高温酸化後の酸洗いに続いて、4-METAレジン进行接着した試験片の垂直断面である。(b) は走査顕微鏡像、(c) は同部位におけるCの特性X線像である。(c) から内部酸化粒子が存在した穴にレジンが侵入していることが分かる。Fig. 6-5は、王水で金合金を溶解し、残ったレジン金属側から観察した走査顕微鏡像である。非常に微細なレジントグが観察される。レジンと合金との機械的結合を改善する役割がこの多孔質構造にはある。

金合金の高温酸化では、Cuが選択的に酸化するために、合金表面のCu濃度が減少する。ESCAで分析した高温酸化・酸洗処理前後における合金表面の組成は、Cuは24mass%から0.7%に減少し、Auは59%から88.4%に増加し、貴金属成分に富む表面に変化した。4-METAレジン単金属には有効な接着性を示すが、貴金属には有効ではないので、Fig. 6-6に示す貴金属に接着性を有するチオリン酸系金属接着プライマーの併用が有効と考えられた。

それでは、この多孔質構造の接着強さに及ぼす効果を調べてみることにする。直径5 mmのステンレス鋼の棒を金合金表面の多孔質構造に4-METAレジンで接着し、引張試験を実施した。Fig. 6-7に4-METAレジンとの接着強さを示す。接着試験の結果、この多孔質構造に対する接着強さは、4-METAレジンとチオリン酸系金属接着プライマーを組み合わせた場合(Mechanical + Chemical)において38 ± 3 (平均 ± SD) MPaであった。多孔質構造にガラス板を密着させ、2 tの荷重で合金表面を平坦にした。この平坦表面(Chemical)に対しては24 ± 2 MPaであり、チオリン酸系金属接着プライマーの接着効



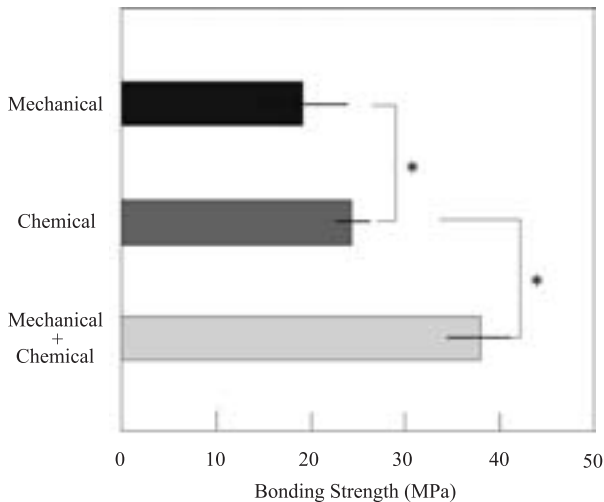


Fig. 6-7 Tensile bonding strength of self-curing resins to the alloy specimens with porous and flat surfaces. Each column represents mean  $\pm$  SD (10 specimens per each group). The starred groups (\*) indicate significant differences between the groups ( $p < 0.05$  by one way ANOVA).

果を確認できた。さらに、多孔質構造と接着性のない常温重合型レジンとの接合強さ（Mechanical）を求めたところ、 $19 \pm 1$  MPaであった（Ohno et al., 2004）。この結果からみると、接着強さに及ぼす機械的結合の効果は、機械的結合と化学的結合による複合効果の約1/2ということになる。

歯科臨床において広く採用されているリテンションビーズによる方法は、凸型の機械的結合であるが、多孔質構造による方法は凹型である。凹型の結合法の優れているところは、例えば、歯冠用硬質レジン用のメタルフレームにおいて、辺縁部や豊隆部にも機械的維持機構を形成できることである。もしも口腔内において長期間使用中に接着界面の劣化が起これるとすると、化学的結合の消失である。この劣化は、水の存在を考えると十分に想定できることである。化学結合が破壊した場合、最後に接着構造物の結合を支えるのは機械的結合である。この意味において、多孔質構造による機械的結合の意義は大きい。

## 7. 総括

接着は表面に鋭敏な現象である。表面に高感度であるESCAなどの分析結果に基づき接着現象を論ずることは、接着性の優れた合金の設計や新規表面改質法の開発に役立つ。本研究では、これらの表面分析法を駆使し、合金と高分子材料との接着性向上を目的として研究を遂行した。

多くの先達の努力にもかかわらず、接着性レジンで接着された金属修復物が、口腔内で脱離する症例が多く報

告されている。そのため、金属に対する接着技術は十分に信頼性を有する技術として、臨床的に確立されていないのが現状である。金属接着を完全なレベルにまでに高めるためには乗り越えなければならない大きな問題が2つ存在する。1つは、本論文でも触れた水による接着界面の破壊であり、もう1つは、レジンの重合収縮に起因する接着界面の残留応力である。これらの2つの問題は、接着を破壊する大きな駆動力となっている。接着構造物の長期耐久性を高めるためには、これらの問題を解決する必要がある。接着剤に疎水性基を多く含む分子構造を導入することで耐水性に優れた接着界面を構築できる可能性がある。また、重合過程で膨張する膨張性レジンが開発されており、これを接着剤の成分として導入することによって、重合収縮の問題は解決できる。しかし、いずれも生体材料分野で実用化されるまでには至っていない。これからの研究の進展に期待したい。従って、現在のところ、何らかの機械的結合に依存せざるを得ない状況にある。その一つの方法として、本研究で開発された高温酸化・酸洗いによる多孔質構造創製技術は、口腔内という過酷な環境下においても長期の耐久性を実現できる技術として優れており、すでに臨床で応用されている。

本論文は、著者が過去約25年間に発表した研究の一部をまとめ、「A Study on Adhesion of Adhesive Resin to Dental Alloys」と題して横浜国立大学大学院工学府に提出した博士（工学）論文を解説したものである。

## 本論文を構成する論文

1. 本論文は、下記の原著論文（18編）を再構成して作成された。

Ohno H, Araki Y and Sagara M. The adhesion mechanism of dental adhesive resin to the alloy – Relationship between Co–Cr alloy surface structure analyzed by ESCA and bonding strength of adhesive resin –. *Dent Mater J*, 5 : 46–65, 1986a.

Ohno H, Araki Y, Sagara M and Yamane Y. The adhesion mechanism of dental adhesive resin to the alloy – Experimental evidence of the deterioration of bonding ability due to adsorbed water on the oxide layer –. *Dent Mater J*, 5 : 211–216, 1986b.

Ohno H, Araki Y, Endo K, Kawashima I, Yamane Y, and Sagara M. Adhesive ability of a dental adhesive resin (4–META/MMA–TBB) to as–polished, HNO<sub>3</sub> treated, and oxidized surfaces of the Ni–Cr alloy. *Higashi Nippon Dent J*, 6 : 1–12, 1987a.

Ohno H, Araki Y, Endo K, Matsuda K, and Sakaguti K. ESCA study on improvements in adhesive ability of dental adhesive resin to Ni–Cr alloy treated by HNO<sub>3</sub> solution. *Higashi Nippon Dent J*, 6 : 13–22, 1987b.

Ohno H, Araki Y, Endo K, and Kawashima I. The adhesion mechanism of dental adhesive resin to the alloy – Adhesive ability of

- dental adhesive resin to the cleaned metal surface obtained by hydrogen gas reduction method -. *Dent Mater J*, 8 : 1-8, 1989.
- Ohno H, Endo K, Araki Y, and Asakura S. Destruction of metal-resin adhesion due to water penetrating through the resin. *J Mater Sci*, 27 : 5149-5153, 1992a.
- Ohno H, Endo K, Araki Y, and Asakura S. ESCA study on the destruction mechanism of metal-resin adhesion due to water penetrating through the resin. *J Mater Sci*, 28 : 3764-3768, 1993.
- Ohno H, Endo K, Yamane Y, and Kawashima I. XPS study on the weakest zone in the adhesion structure between resin containing 4-META and precious metal alloys treated with different surface modification methods. *Dent Mater J*, 20 : 90-102, 2001.
- Ohno H, Araki Y, Endo K, Yamane Y, and Kawashima I. Evaluation of water durability at adhesion interface by peeling test of resin film. *Dent Mater J*, 15 : 183-192, 1996.
- Ohno H. A new conversion method of metal surfaces for resin bonding - Conversion effects for pure metals in dental precious metal alloys-. *Dent in Jpn*, 27 : 101-108, 1990.
- Ohno H, Araki Y, and Endo K. A new method for promoting adhesion between precious metal alloys and dental adhesives. *J Dent Res*, 71 : 1326-1331, 1992b.
- Ohno H, Araki Y, and Endo K. ESCA study on dental alloy surfaces modified by Ga-Sn alloy. *J Dent Res*, 71 : 1332-1337, 1992c.
- Ohno H, Yamane Y, Endo K, Araki Y, and Iizuka Y. Adhesion of adhesive resin to dental precious metal alloys (Part I) New precious metal alloys with base metals for resin bonding. *Dent Mater J*, 17 : 275-284, 1998a.
- Ohno H, Yamane Y, Endo K, Araki Y, and Iizuka Y. Adhesion of adhesive resin to dental precious metal alloys (Part II) The relationship between surface structure of Au-In alloys and adhesive ability with 4-META resin. *Dent Mater J*, 17 : 285-293, 1998b.
- Ohno H, Endo K, and Hashimoto H. New mechanical retention method for resin and gold alloy bonding. *Dent Mater*, 20 : 330-337, 2004.
- Ohno H and Kanzawa Y. Internal oxidation in gold alloys containing small amounts of Fe and Sn. *J Mater Sci*, 18 : 919-929, 1983.
- Ohno H, Kanzawa Y, and Kawashima I. Structural study of oxidation zones on the gold alloys for porcelain bonding containing small amounts of In and Fe. *Dent Mater J*, 3 : 36-48, 1984.
- Ohno H, Endo K, Haneda K, Tamura M, and Hikita K. Mechanism by which porous structure is formed on the surface of gold alloy containing only Cu as base metal. *Dent Mater J*, 24 : 503-507, 2005.
2. 本論文では、下記の原著論文を参考にした。
- Haneda K, Ohno H, Endo K, Tamura M, and Kawashima I. Effect of surface modification using an adhesive metal primer on the bond strength of 4-META resin to a porous gold alloy surface. *J Jpn Soc Dent Product*, 19 : 31-37, 2005.
- Kemas A Z T, Ohno H, Narita T, and Ishikawa I. Determination of stress and distortion of a metal/resin composite using Scanning Acoustic Microscope. *Jpn Soc Non-destructive Inspection Conference*, Mar : 167-172, 1996.
- Ohno H, Ichikawa T, Shiokawa N, Ino S, and Iwasaki H. ESCA study on the mechanism of adherence of metal to silica glass. *J Mater Sci*, 16 : 1381-1390, 1981.
- Ohno H, Miyakawa O, Watanabe K, and Shiokawa N. The structure of oxide formed by high-temperature oxidation commercial of gold alloys for porcelain bonding. *J Dent Res*, 61 : 1255-1261, 1982.
- Ohno H, Kanzawa Y, and Yamane Y. ESCA study on the oxidized surface of a gold alloys for porcelain-metal bonding. *Dent Mater J*, 2 : 59-67, 1983.
- Ohno H, Kanzawa Y, Kawashima I, and Shiokawa N. Structure of high-temperature oxidation zones of gold alloys for porcelain bonding containing small amounts of In and Sn. *J Dent Res*, 62 : 774-779, 1983.
- Ohno H, Kanzawa Y, and Takanohashi S. State analysis of iron oxides formed on gold alloys for porcelain-metal bonding by an X-ray micro-analyzer. *Dent Mater J*, 2 : 179-191, 1983.
- Ohno H and Kanzawa Y. Structural Changes in the Oxidation Zones of Gold Alloys for Porcelain Bonding Containing Small Amounts of Fe and Sn. *J Dent Res*, 64 : 67-73, 1985.
- Ohno H, Yamane Y, Endo K, Araki Y, and Kawashima I. Evaluation of water durability at adhesion interface between 4-META resin and precious metal alloys modified with two adhesive metal primers. *J Jpn Soc Dent Product*, 10 : 35-41, 1996.
- Ohno H, Yamane Y, Endo K, Araki Y, and Kawashima K. Evaluation of water durability at adhesion interfaces between 4-META resin and precious metal alloys modified with two adhesive metal primers. *J Jpn Soc Dent Product*, 10 : 35-41, 1996.
- Sagara M and Ohno H. Gold Alloys for resin bonding small amount base metals -Structural changes of alloy surface by the high-temperature oxidation-. *Dent Mater J*, 18 : 366-384, 1999.
- Yamane Y, Ohno H, and Endo K. Mechanism of adhesion between 4-META resin and alloys based on Bolger's acid-base interaction. *Dent Mater J*, 20 : 63-74, 2001.